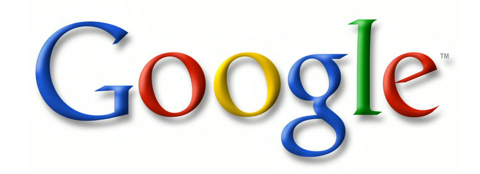
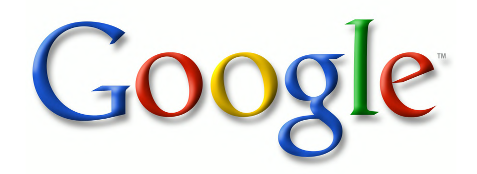
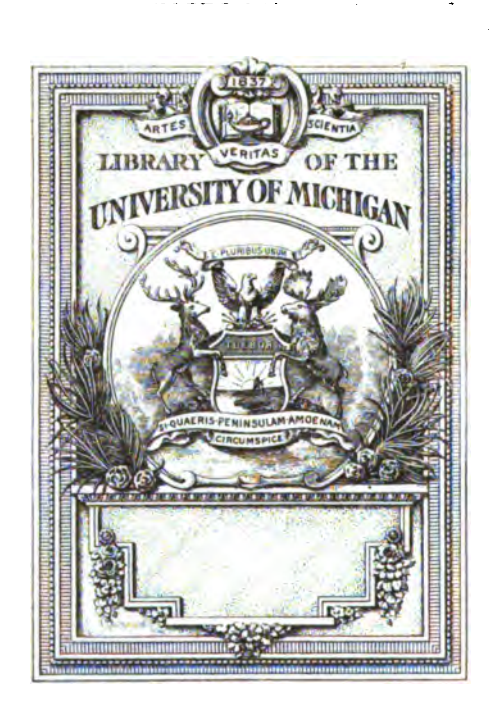
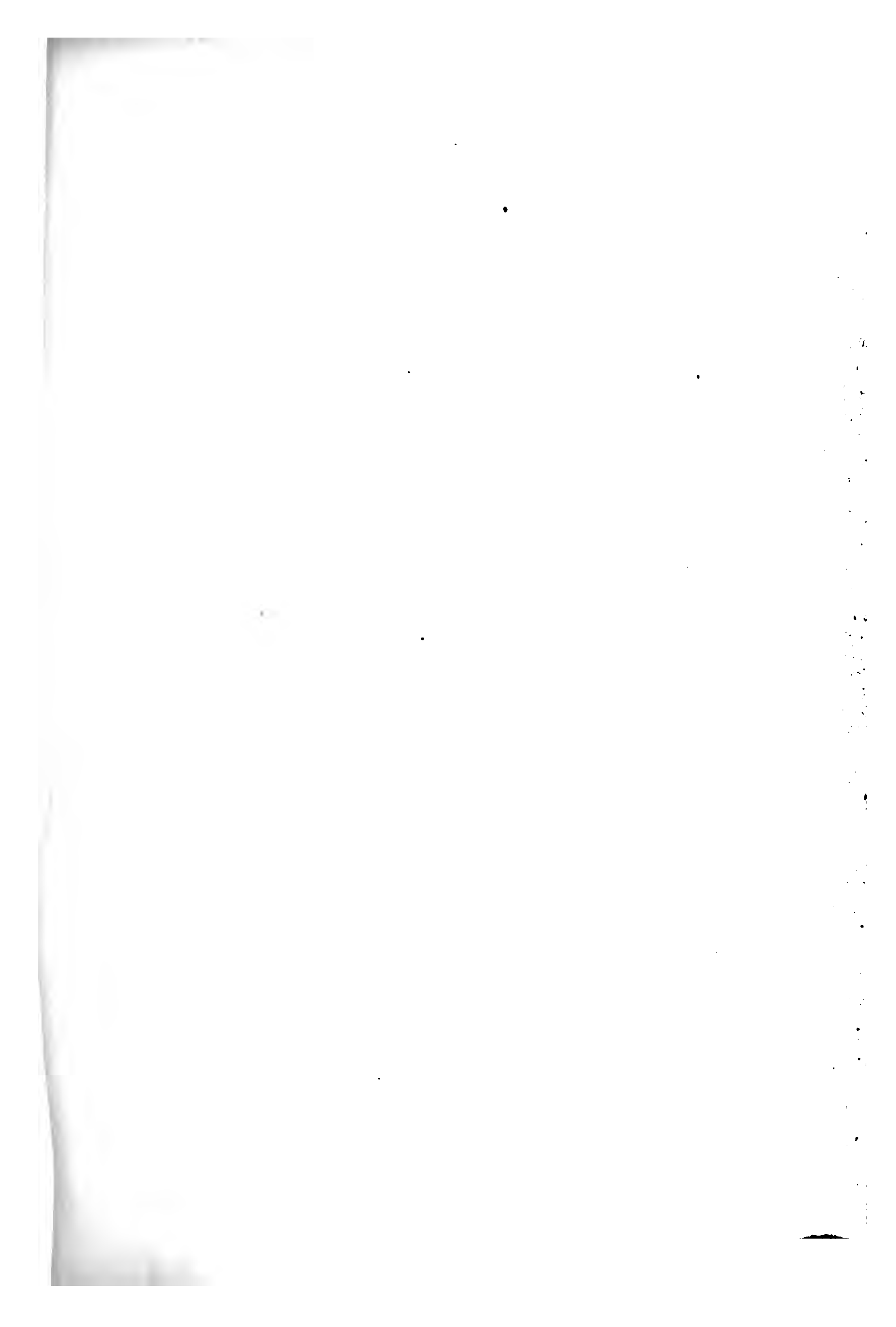





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1869.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1872.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

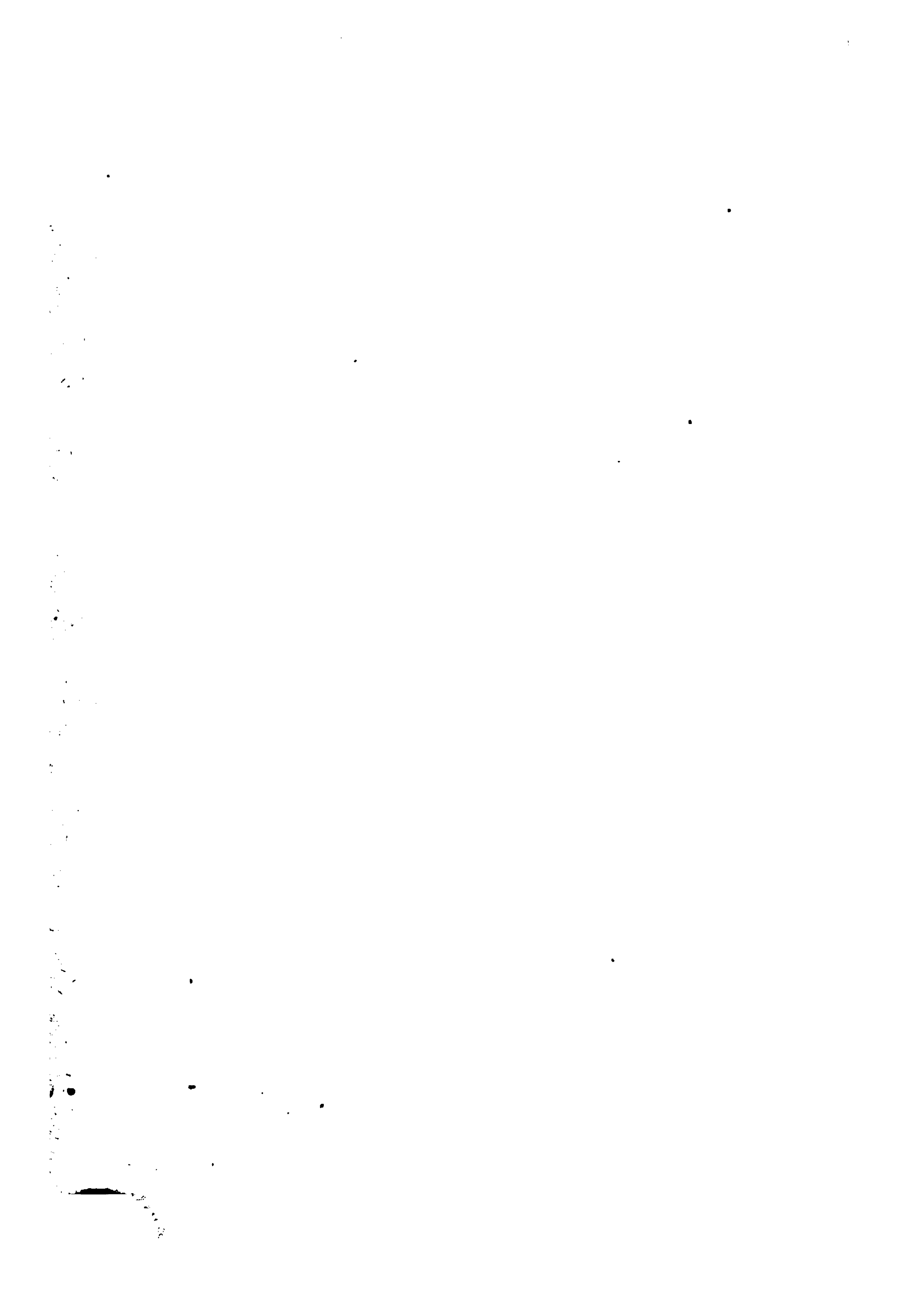
A. Laubenheimer, Al. Naumann, F. Nies, F. Rose

herausgegeben von

Adolph Strecker.

Für 1869.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1872.



Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Dr. Laubenheimer den Bericht über anorganische Chemie.

Prof. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie.

Dr. Nies den Bericht über Mineralogie und chemische Geologie.

Dr. Rose den Bericht über analytische und technische Chemie.

Prof. Strecker aufser der Redaction des Ganzen den Bericht über organische Chemie.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Electrisch-chemische Untersuchungen:

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen.

Amide und Nitrile.

Organische Basen.

Analytische Chemie.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

Technische Chemie.

Schieſspulver, Spreng- und Zündmaterialien.

Mörtel, Cement, Thon, Glas.

Agriculturchemie.

Nahrungsmittel.

Brennstoffe.

Leuchtstoffe.

Pflanzen- und Thierfaser.

Färberei.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Chem. Pharm. bedeutet : Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. ch. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, herausgegeben von H. Ludwig. — Halle a. S.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. Ch. Barreswil, J. Bouis, Ch. Friedel, A. Girard, Fr. Leblanc, Schützenberger et A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Jahrb. geolog. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pharm. „ Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Buignet, Gobley, L. Soubeiran, Regnauld et Poggiale. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für practische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.

Laborat. „ The Laboratory; a weekly record of scientific research. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Medicin.-chem. Unters. bedeutet : Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen; von F. Hoppe-Seyler. — Berlin.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, Matthiesen and W. Francis. — London.

Photograph. Arch. „ Photographisches Archiv; herausgegeben von P. Liesegang. — Berlin.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.

Scheik. Bidrag. „ Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; uitgegeven door J. W. Gunning. — Amsterdam und Utrecht.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman and J. D. Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Wien. Anz. „ Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften; mathematisch - naturwissenschaftliche Klasse. — Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitsch. Chem. „ Zeitschrift für Chemie; herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. — Göttingen.

In diesem Jahresbericht sind im Allgemeinen die von den betreffenden Verfassern angewendeten chemischen Formeln beibehalten worden. Die Symbole der Elemente bedeuten daher theils *Aequivalente* (Mischungsgewichte), theils *Atomgewichte*. Bei denjenigen Elementen, bei welchen ein Unterschied zwischen beiden Gewichten besteht, drücken die durchstrichenen Buchstaben die Atomgewichte der Elemente, die nicht durchstrichenen die Mischungsgewichte derselben aus. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Atomgewichte und der Mischungsgewichte der Elemente :

Element	Gewicht
Aluminium	Al=13,7 ~~Al~~=27,4
Antimon	Sb=122
Arsen	As=75
Baryum	Ba=68,5 ~~Ba~~=137
Beryllium	Be=4,7 [1] Be=7,0 [2]
Blei	Pb=103,5 ~~Pb~~=207
Bor	Bo=11
Brom	Br=80
Cadmium	Cd=56 ~~Cd~~=112
Calcium	Ca=20 ~~Ca~~=40
Cäsium	Cs=133
Cerium	Ce=46 ~~Ce~~=92
Chlor	Cl=35,5
Chrom	Cr=26 ~~Cr~~=52
Didym	Di=47,5 ~~Di~~=95
Eisen	Fe=28 ~~Fe~~=56
Erbium	Er=56,3 Er=112,6
Fluor	Fl=19
Gold	Au=196
Indium	In=37,8 ~~In~~=75,6
Jod	J=127
Iridium	Ir=99 ~~Ir~~=198
Kalium	K=39
Kobalt	Co=29,5 ~~Co~~=59
Kohlenstoff	C=6 ~~C~~=12
Kupfer	Cu=31,7 ~~Cu~~=63,4
Lanthan	La=46 ~~La~~=92
Lithium	Li=7
Magnesium	Mg=12 ~~Mg~~=24
Mangan	Mn=27,5 ~~Mn~~=55
Molybdän	Mo=48 ~~Mo~~=96
Natrium	Na=23
Nickel	Ni=29,5 ~~Ni~~=58
Niobium	Nb=94
Osmium	Os=100 ~~Os~~=200
Palladium	Pd=53 ~~Pd~~=106
Phosphor	P=31
Platin	Pt=99 ~~Pt~~=198
Quecksilber	Hg=100 ~~Hg~~=200
Rhodium	Rh=52 ~~Rh~~=104
Rubidium	Rb=85,4
Ruthenium	Ru=52
Sauerstoff	O=8 ~~O~~=16
Schwefel	S=16 ~~S~~=32
Selen	Se=39,5 ~~Se~~=79
Silber	Ag=108
Silicium	Si=14 [3] ~~Si~~=28
Stickstoff	N=14
Strontium	Sr=43,8 ~~Sr~~=87,6
Tantal	Ta=182
Tellur	Te=64 ~~Te~~=128
Thallium	Tl=204
Thorium	Th=57,8 ~~Th~~=115,6
Titan	Ti=25 ~~Ti~~=50
Uran	U=60
Vanadium	V=51,3 [4]
Wasserstoff	H=1
Wismuth	Bi=208
Wolfram	Wo=92 ~~Wo~~=184
Yttrium	Y=30,8 ~~Y~~=61,6
Zink	Zn=32,5 ~~Zn~~=65
Zinn	Sn=59 ~~Sn~~=118
Zirkonium	Zr=44,8 ~~Zr~~=89,6

[1] Wenn Beryllerde = BeO. — [2] Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — [3] Wenn Kieselsäure = SiO_3. — [4] Wenn Vanadinsäure = VO_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Beziehungen zwischen Circularpolarisation, Krystallform und Molecularconstruction.

C. Rammelsberg (1) kommt durch Betrachtungen über die Beziehungen zwischen der Circularpolarisation, der Krystallform und der Molecularconstruction der Körper zu folgenden Schlüssen : Circularpolarisation beobachte man an Krystallen und an amorphen oder flüssigen Körpern (Auflösungen), und zwar habe man: 1) Körper, welche nur in Krystallen, nicht im geschmolzenen oder aufgelösten Zustande optisch activ sind : Quarz, chlors. und broms. Natron, Schlippe'sches Salz; 2) Körper, welche nur in amorpher oder flüssiger Form optisch activ sind, krystallisirt aber nicht : die beiden Weinsäuren und ihre Salze, die äpfels. Salze, Asparagin, Zuckerarten, Campher; 3) Körper, welche in beiden Zuständen activ sind : schwefels. Strychnin. In allen Fällen seien die Krystalle enantiomorph, d. h. in Folge einer Hemiëdrie rechte oder linke, nicht congruente Formen. Man dürfe hieraus schliefsen : Die Krystallmolecüle sind nicht identisch mit den Molecülen der Körper selbst. Ein Krystallmolecül ist eine Gruppe von Molecülen. Bei den Körpern, die in krystallisirter Form den Gegensatz von rechts und links zeigen, sind die Krystallmolecüle in entgegengesetztem Sinne aneinander gereiht

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 31; Chem. Centr. 1869, 97.

Beziehungen zwischen Circularpolarisation, Krystallform und Molecularconstitution.

(entsprechend einer linken oder rechten Spirale, Schraube, Wendeltreppe, Schneckenschale, Blattstellung). Bei den Körpern der ersten Art fehlt den einzelnen Molecülen dieser Gegensatz. Bei denen der dritten Art kommt er auch ihnen zu; die einzelnen Molecüle des Krystallmolecüls sind selbst im einen oder anderen Sinn angeordnet. Bei denen der zweiten Art sind die Molecüle eines Krystallmolecüls im entgegengesetzten Sinn wie diese letzteren angeordnet; die Wirkung beider hebt sich im Krystall auf; wird er zerstört, so tritt die der Einzelmolecüle hervor.

Zusammenhang von Krystallform und Circularpolarisation.

P. Groth (1) knüpft an den näheren Nachweis, daſs dem von Rammelsberg (2) bezüglich der merkwürdigen Krystallform beschriebenen und nach Untersuchungen des Hüttenmeisters Ulrich (3) in Ocker circularpolarisirenden überjods. Natrium $NaJ\Theta_4 + 3H_2\Theta$ eine derjenigen des Quarzes entsprechende Krystallisation zukomme, Betrachtungen über den Zusammenhang von Krystallform und Circularpolarisation. Derselbe hebt hervor, daſs an beiden genannten Körpern niemals entgegengesetzte Trapezoëder gleicher Ordnung an demselben einfachen Krystall beobachtet worden seien, also bis jetzt nie die beiden Theilformen, welche durch Hemiëdrie aus demselben Körper entstehen, zusammengefunden worden seien, wenn es solche Theilformen waren, welche einander nicht congruent sind, sondern von denen die eine das Spiegelbild der anderen ist (enantiomorphe Gestalten nach der Naumann'schen Bezeichnung). Dieſs scheine einen durchgreifenden Unterschied anzudeuten dieser Hemiëdrieen von solchen, welche zwei einander congruente, nur durch Drehung verschiedene Hälftegestalten liefern, welch letztere sehr oft an demselben

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 140; Pogg. Ann. CXXXVII, 433. — (2) Dessen Krystallogr. Chemie S. 148; vgl. Berl. Acad. Ber. 1869, 143 oder Pogg. Ann. CXXXVII, 436. — 3) Siehe Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 32; Chem. Centr. 1869, 98; Berl. Acad. Ber. 1869, 142; Pogg. Ann. CXXXVII, 436.

Individuum zusammen vorkommen. Danach müsse man alle Arten von Hemiëdrieen und Tetartoëdrieen einaxiger Krystalle in zwei Klassen theilen : 1) *Congruente* Hemiëdrieen und Tetartoëdrieen, welche an demselben Krystall zusammen vorkommen können; dieselben zeigen keine Circularpolarisation; 2) *Enantiomorphe* Hemiëdrieen und Tetartoëdrieen, welche an demselben Krystall einander ausschliefsen, und zwar die entgegengesetzten Hälftegestalten derselben Ordnung und gleichnamige verschiedener Ordnung; für diese sei wohl stets Circularpolarisation anzunehmen, so dafs verschiedennamige Trapezoëder verschiedener Ordnung sowie gleichnamige gleicher Ordnung denselben Sinn der Drehung besitzen.

Zusammenhang von Krystallform und Circularpolarisation.

V. v. Lang (1) weist mit Beziehung auf die Betrachtungen Groth's auf die Ansichten hin, die Er über denselben Gegenstand in Seinem Lehrbuche der Krystallographie (Wien, 1866) niedergelegt hat. Indem Derselbe die Vermuthung ausspricht, dafs die Circularpolarisation nicht durch die Enantiomorphie der Krystallform bedingt sei, sondern durch deren hemiëdrische Hemisymmetrie, macht Er in Bezug auf diesen Gegenstand folgende Mittheilungen : *Hemisymmetrie* ist der Fall, wo von den Richtungen im Krystalle, welche zu Folge der Symmetrie seines Systems gleichwerthig sein sollten, nur je die Hälfte untereinander gleichwerthig ist. *Hemiëdrie* dagegen findet statt, dort wo zu jeder der gleichwerthigen Richtungen nur eine senkrechte Fläche vorkommt, während der gewöhnliche Fall der *Holoëdrie* der ist, dafs zu jeder gleichwerthigen Richtung zwei senkrechte Flächen an den entgegengesetzten Seiten des Krystalls auftreten. Verglichen mit einer holoëdrischen holosymmetrischen Krystallgestalt A hat sowohl die zugehörige hemiëdrische holosymmetrische B, als auch die analoge holoëdrische hemisymmetrische Gestalt C nur

Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiëdrischen Hemisymmetrie.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 447.

Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiëdrischen Hemisymmetrie.

die halbe Anzahl Flächen; aber in Beziehung auf die physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die beiden Hälften wesentlich von einander. Während nämlich die Gestalt B eben so viel gleichwerthige Richtungen hat wie A, hat die Form C nur halb so viel, und es ist ohne weiteres klar, dafs wohl die Formen A und B, aber nicht A und C oder B und C gleichzeitig an einem Krystall vorkommen können, da der Krystall nicht gleichzeitig zweierlei Symmetrieverhältnissen gehorchen kann. So können im tesseralen System das Diakisdodecaëder und das Hexakistetraëder, beides die Hälfte des Hexakisoctaëders, nicht zusammen an einem Krystall vorkommen, weil das erstere eine specifisch hemisymmetrische Gestalt mit nur 12 gleichwerthigen Richtungen ist, während das letztere, holotesseral, 24 solcher Richtungen besitzt. Eine hemisymmetrische Gestalt kann natürlich auch hemiëdrisch sein, dann hat sie im Allgemeinen nur ein Viertel der Flächen der zugehörigen holoëdrischen holosymmetrischen Form, ist also ein Tetartoëder. Durch Specialisirung der zuletzt angeführten Formen findet man, dafs das Octaëder sowohl als holotesserale als auch als hemitesserale Form möglich ist, und es kann daher auch das Tetraëder sowohl an einem holosymmetrischen als auch an einem hemisymmetrischen Krystall des tesseralen Systems auftreten. Es ist daher auch gar nicht auffällig, dafs das Tetraëder mit dem Pentagondodecaëder, welches eine hemisymmetrische Form ist, combinirt vorkommt. Wenn auch von den Richtungen, welche im Falle der Holosymmetrie gleichwerthig sind, im Falle der Hemisymmetrie nur mehr je die Hälfte es sind, so kann aber nicht eine beliebige Hälfte dieser Richtungen gleichwerthig sein, sondern diese Hälfte mufs im Einklang mit der Symmetrie des ganzen Systems gewählt werden. Auf diese Weise findet man, dafs im tesseralen und tetragonalen System je eine, im hexagonalen System aber zwei hemisymmetrische Abtheilungen existiren, in den übrigen Systemen ist keine Hemisymmetrie mehr möglich. Ein

Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiëdrischen Hemisymmetrie.

wichtiger Unterschied zwischen Hemiëdrie und Hemisymmetrie besteht auch darin, daſs wohl durch erstere, niemals aber durch letztere enantiomorphe Hälften entstehen, d. h. solche die sich zu einander verhalten wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild. Diese Eigenschaft der Hemiëdrie macht sich in allen holo- und hemisymmetrischen Systemen geltend, mit alleiniger Ausnahme des holotesseralen Systems. Aus dem letzteren folgt, daſs es viele Krystalle giebt, die enantiomorph sind; es ist aber auch bekannt, daſs nur wenige circularpolarisiren. So sind im rhombischen, monoklinischen und triklinischen System überhaupt noch keine Erscheinungen der Circularpolarisation beobachtet worden. Was aber die circularpolarisirenden Krystalle der anderen Systeme betrifft, so sind alle, für welche bisher Enantiomorphie nachgewiesen ist und die daher hemiëdrisch sind, auch hemisymmetrisch. Freilich sind dieſs bis jetzt nur sehr wenig Fälle; es sind aber alle Fälle, die überhaupt von optisch untersuchten hemiëdrischen hemisymmetrischen Krystallen bekannt sind. Dieſs scheint den Schluſs zu rechtfertigen, daſs die Circularpolarisation nicht durch die Enantiomorphie, eher noch durch die hemiëdrische Hemisymmetrie bedingt ist. Der letzteren Annahme stehen nur einige Fälle circularpolarisirender Krystalle entgegen, von denen man bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie hemiëdrisch hemisymmetrisch krystallisiren oder nicht. Es sind dieſs zweierlei Krystalle. Erstens solche, von welchen man genau weiſs, daſs sie hemisymmetrisch sind, an denen man aber bisher keine hemiëdrischen Flächen beobachten konnte. Hierher gehören der Zinnober und das Benzil $\text{Ɵ}_{14}H_{10}\text{Ɵ}_2$ (1), welche beide rhomboëdrisch krystallisiren. Zweitens solche, von denen man, abgesehen von der Hemiëdrie, nicht einmal weiſs, ob sie hemisymmetrisch sind oder nicht. Mit Umgehung einiger

(1) Vgl. diesen Bericht bei Benzil.

Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiëdrischen Hemisymmetrie.

tesseraler Substanzen gehört hierher freilich nur das tetragonale schwefels. Strychnin mit 13 Aeq. Krystallwasser. Der holo- oder hemisymmetrische Charakter läfst sich aber allerdings, wenigstens theoretisch, immer durch andere Untersuchungen, z. B. durch Härtebestimmungen feststellen. Für künstlich krystallisirende Substanzen bliebe auch noch das — ebenfalls in entsprechender Weise für Erkennung von Hemiëdrie anwendbare — Mittel übrig, künstlich Flächen einer hemisymmetrischen Form anzuschleifen und nachzusehen, ob die Krystalle in dieser Weise fortwachsen oder nicht. So ist es Marbach gelungen, den hemisymmetrischen Charakter des tesseralen broms. Natrons festzustellen.

Zusammenhang von Krystallform und Pyroelectricität.

C. Friedel (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die pyroelectrischen Eigenschaften der die Electricität gut leitenden Krystalle. Durch die mit Hülfe besonders construirter Vorrichtungen ausgeführten Untersuchungen hat Derselbe die Beobachtungen früherer Forscher, wonach die geneigtflächige Hemiëdrie mit pyroelectrischen Eigenschaften verknüpft ist, auch für die Substanzen bestätigt gefunden, welche gute Leiter der Electricität sind. Derselbe hat ferner, in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungen von Marbach, gefunden, dafs die am Pyrit wahrgenommenen Erscheinungen rein thermoelectrische sind und der gleichzeitigen Gegenwart der positiven und negativen Varietät entspringen, so dafs man also für die in parallelflächig hemiëdrischen Formen krystallisirenden Körper noch keine besondere physikalische Eigenschaft kenne.

Structur der Krystallwürfel mit Pyramidenflächen.

Wyrouboff (2) hat durch mikroscopische Beobachtung sehr dünner, parallel zu den cubischen Seitenflächen geschnittener und durch Schwefelsäure leicht angeätzter Platten, entsprechend der schon längst von Leydoldt gemachten Wahrnehmung, kleine regelmäfsige Polyëder

(1) Ann. chim. phys. [4] XVII, 79. — (2) Bull. soc. chim. [2] XII, 220.

Structur der Krystallwürfel mit Pyramidenflächen.

bemerkt, welche in geometrischem Zusammenhang mit dem Krystall stehen. Diese Polyëder seien Octaëder in den Flufsspathen, sehr regelmäfsig angeordnet mit ihrer verticalen Axe normal zu den cubischen Seitenflächen in den Krystallen ohne stumpfe Pyramiden, in den mit diesen Pyramiden behafteten Krystallen hätten die kleinen Octaëder eine geneigte Lage, und erzeugten als kleine sich übereinander lagernde Facetten die von Scacchi (1) beschriebenen Pyramiden.

Cohäsion des Steinsalzes in krystallographisch verschiedenen Richtungen.

L. Sohncke (2) hat zur Erlangung sicherer Zahlenangaben über die Cohäsion der Krystalle die Zugfestigkeit zunächst des Steinsalzes in krystallographisch verschiedenen Richtungen untersucht. Aus grofsen klaren Steinsalzwürfeln von Stafsfurt wurden möglichst quadratische Säulen von etwa 2^{cm} Länge und ungefähr 4^{mm} Breite und Dicke in verschiedenen Richtungen gefertigt. Die Säulen wurden an jedem Ende mit einer Fassung versehen, um sie einerseits aufzuhängen und andererseits die Schale mit den Gewichten anzubringen, wodurch die Zerreifsung herbeigeführt werden sollte. Es ergab sich, dafs die Zerreifsung von Säulen, die in irgend welcher Richtung aus einem würfeligen Steinsalzkrystall geschnitten sind, stets nur nach Würfelflächen erfolgt. Daraus folgt, dafs die Cohäsion parallel einer gegebenen Richtung $> \frac{C}{\cos^2(n,w)}$ sein mufs, wo C die Cohäsion in der Würfelflächenormale vorstellt, die = 35 ermittelt ist (bezogen auf $1\square^{mm}$ und Lothe), und wo (n, w) den Winkel bedeutet, den der Querschnitt der betreffenden Säule mit der am mindesten gegen ihn geneigten Würfelfläche bildet. Die Anwendung dieser Formel auf die Normale der Granatoëder-, Octaëder- und gewöhnliche Pyramidenwürfelfläche ergiebt, dafs die Cohäsion in diesen Richtungen gröfser sein mufs als resp. 70;

(1) Jahresber. f. 1868, 1. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 177; im Ausz. Jahrb. Min. 1869, 864.

Cohäsion des Steinsalzes in krystallographisch verschiedenen Richtungen.

105; 43,75. Durch Zerreifsungsversuche an Steinsalzsäulen, die an einer Stelle in der Art einen erheblich kleineren Querschnitt hatten, dafs der Wall nicht nach *einer* Würfelfläche zerreifsen konnte, weil keine ihn ganz durchsetzte, zeigt Sohncke, dafs die Cohäsion in der Richtung der Normale der Granatoëderfläche und der Pyramidenwürfelfläche gröfser als 80,7 resp. 66,6, und wahrscheinlich gleich 86,5 resp. 76 ist.

Vertiefungen auf Quarzflächen.

J. Hirschwald (1) bespricht, im Anschlufs an Untersuchungen von Leydolt (2), die auf den Flächen und Schliffflächen der Quarzkrystalle künstlich hervorgebrachten und natürlichen regelmäfsigen Vertiefungen, unter Beigabe von erläuternden Zeichnungen.

Krystallform von Cyanverbindungen.

L. Ditscheiner (3) hat die Krystallform der von Weselsky (4) dargestellten Cyanverbindungen bestimmt und durch Zeichnungen dargestellt, und den optischen Charakter der rhomboëdrisch krystallisirenden mit Hülfe des Spectralapparats nach dem früher (5) angegebenen, jetzt theilweise modificirten Verfahren ermittelt.

Atomtheorie.

Im Anschlufs an einen von Williamson über die Atomtheorie in der Chemical Society am 4. Juni gehaltenen Vortrag (6) entspann sich in derselben Gesellschaft am 4. November eine Discussion (7), an der sich betheiligten Benjamin C. Brodie, Williamson, Frankland, Odling, Miller, Foster, Tyndall, Mills.

Mechanik der Atome.

F. Lucas (8) kommt in einer die Mechanik der Atome betreffenden mathematischen Entwickelung zu folgendem Ergebnifs : Wenn sich ein System von Atomen unter ge-

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 548. — (2) Jahresber. f. 1855, 917. — (3) Wien. Acad. Ber. LX (2. Abth.), 366. — (4) Vgl. diesen Bericht bei Cyanverbindungen. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1868, 131. — (6) Nur angezeigt Chem. News XX, 284; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 315 u. 616. — (7) Chem. News XX, 235; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 617. Vgl. auch John T. Sprague, Chem. News XX, 272. — (8) Compt. rend. LXVIII, 1313.

wissen Bedingungen im Gleichgewicht befindet und man denkt sich dieses System durch unendlich kleine Verrückungen seiner Atome in innere Bewegung versetzt, so wird dadurch an den Bedingungen des vorher stabilen oder labilen Gleichgewichts des beweglichen Systems Nichts geändert.

Mechanik der Atome.

G. Hinrichs hat Nr. 3 „on the molecular perturbations" und Nr. 4 „über die Classification und Atomgewichte der s. g. chemischen Elemente mit Bezug auf die Bestimmungen von Stas" Seiner „contributions to molecular science, or atomechanics" veröffentlicht. Am Schlufs derselben meint Hinrichs, gegenwärtig sei die theoretische Chemie so ungeheuer weit hinter der praktischen empirischen Chemie zurück, dafs die Ansprüche der mathematischen Chemie allgemein entweder unbeachtet blieben oder verlacht würden. Ob und inwieweit Hinrichs derartige Erfahrungen Sich selbst oder Anderen zur Last zu legen hat, diefs zu entscheiden wollen wir den etwaigen Lesern Seiner betreffenden Schriften (1) überlassen.

Atom-mechanik.

D. Mendelejeff (2) ordnet die Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in verticale Reihen so, dafs die Horizontalreihen analoge Elemente enthalten, wieder nach zunehmendem Atomgewicht geordnet :

Beziehungen der Eigenschaften der Elemente zu den Atomgewichten.

(1) Vgl. bezüglich derselben Jahresber. f. 1867, 20; f. 1868, 6, 10, 26. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 405 aus Russ. chem. Ges. I, 60; im Ausz. J. pr. Chem. CVI, 251.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 22	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	Fl = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Y = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Beziehungen der Eigenschaften der Elemente zu den Atomgewichten.

Aus dieser Zusammenstellung leitet Mendelejeff einige allgemeine Folgerungen ab: 1) Die nach der Gröfse des Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine stufenweise Abänderung in den Eigenschaften; 2) chemisch analoge Elemente haben entweder übereinstimmende Atomgewichte (Pt, Ir, Os) oder letztere nehmen gleichviel zu (K, Rb, Cs); 3) das Anordnen nach den Atomgewichten entspricht der Werthigkeit der Elemente und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit im chemischen Verhalten, z. B. Li, Be, B, C, N, O, Fl; 4) die in der Natur verbreitetsten Elemente haben kleine Atomgewichte und alle solche Elemente zeichnen sich durch Schärfe des Verhaltens aus, es sind also typische Elemente, und mit Recht wird daher das leichteste Element H als typischer Mafsstab gewählt; 5) die Gröfse des Atomgewichts bedingt die Eigenschaften des Elements; 6) es läfst sich die Entdeckung noch vieler neuen Elemente vorhersehen, z. B. Analoge des Si und Al mit Atomgewichten von 65 bis 75; 7) einige Atomgewichte werden voraussichtlich eine Correction erfahren, z. B. Te kann nicht das Atomgewicht 128 haben, sondern 123 bis 126; 8) aus obiger Tabelle ergeben sich neue

Analogieen zwischen Elementen. — Mendelejeff (1) giebt ferner eine ähnliche Gruppirung der Elemente nach der Gröfse der Atomgewichte :

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	Fl = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35
. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .
Ag = 108	Cd = 112	Ur = 116	Sn = 118	Sb = 122	Te = 122	J = 127

und macht darauf aufmerksam, dafs wie die horizontalen Reihen ein Steigen und Fallen der Werthigkeit, so ebenfalls die Gesetzmäfsigkeit ausdrücken für die Anzahl von Sauerstoffatomen, die sich mit den Elementen zu säurebildenden Oxyden zu vereinigen im Stande sind, wie man aus folgender Reihe ersehe :

$$Na_2O \quad \frac{Mg_2O_2}{2} \quad Al_2O_3 \quad \frac{Si_2O_4}{2} \quad P_2O_5 \quad \frac{S_2O_6}{2} \quad Cl_2O_7.$$

Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der Grundvorstellung der mechanischen Gastheorie.

A. Naumann (2) hat den Avogadro'schen Satz, dafs gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, aus der wohlbegründeten Vorstellung abgeleitet, dafs den im Vergleich zu ihren mittleren Abständen sehr kleinen und sich wie elastische Kugeln verhaltenden Gasmolecülen eine fortschreitende Bewegung zukomme, unter Zuhülfenahme einiger durch die Erfahrung festgestellter Thatsachen. Derselbe zeigt, dafs gemäfs der erwähnten Vorstellung sich das Druckverhältnifs verschiedener Gase ergiebt zu

$$\frac{p}{P} = \frac{nV \cdot \frac{mc^2}{2}}{Nv \cdot \frac{MC^2}{2}},$$

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 553. — (2) Im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 690; Zeitschr. Chem. 1870, 217; Phil. Mag. [4] XXXIX, 317; unterdefs ausführlicher in Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 339.

Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der Grundvorstellung der mechanischen Gastheorie.

wo p und P den Druck, v und V das Volum, n und N die Zahl der Molecüle, m und M die Masse je eines Molecüls, c und C dessen Geschwindigkeit bezeichnen. Mit Zuhülfenahme des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Erfahrungsgesetzes wird ferner erwiesen, daſs für das nämliche Gas die mittlere lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Molecüle bei gleicher Temperatur gleich groſs und allgemein der absoluten (von — 273° an gezählten) Temperatur T proportional ist. Es bleibt nun hauptsächlich noch nachzuweisen, daſs dieselbe Beziehung auch für verschiedene Gase besteht. Zunächst hat die Erfahrung gezeigt, daſs beim Mischen verschiedener nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur diese Temperatur ungeändert bleibt. Da hierbei, wenn der Druck der gemischten Gase gleich und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, auch der Druck sich nicht ändert; so muſs, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfindet, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molecularbewegung nur in Form von Molecularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein. Es bleibt aber erfahrungsmäſsig das Verhältniſs, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, in welchem auch die Bestandtheile der Mischung einzeln für sich diffundiren. Danach hat die Moleculargeschwindigkeit und somit auch die lebendige Kraft der Molecularbewegung durch das Mischen keine Aenderung erlitten. Nach den Gesetzen der Mechanik müſste aber eine Aenderung der lebendigen Kraft der Bewegung der Molecule beim Mischen und dadurch erfolgendem häufigem Zusammenstoſs der Molecüle der verschiedenen Gase eintreten, wenn dieselbe für die Molecüle der verschiedenen Gase verschieden wäre. Daher muſs die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Molecüle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich groſs und allgemein der absoluten Temperatur T proportional sein. Man darf also

in obiger Gleichung das Verhältniſs $\frac{mc^2}{2} : \frac{MC^2}{2}$ ersetzen durch $T_1 : T_2$, wonach

$$\frac{p}{P} = \frac{nVT_1}{NvT_2}.$$

Setzt man nun $p = P$, $T_1 = T_2$, $v = V$, so ist auch

$$n = N,$$

d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molecülen.

Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes.

Auch K. Zöppritz (1) hatte eine andere Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes versucht. Derselbe (2) erklärt aber in einer Berichtigung, daſs Sein Beweis auf der Anwendung einer unvollständigen Formel beruhe, worauf Ihn Horstmann aufmerksam gemacht habe; danach könne man nicht mehr den Schluſs für verschiedene Gase ziehen, sondern es bleibe Nichts übrig, als das Verhalten zweier indifferenten Gase bei der Mischung zu betrachten und sich etwa dem von Naumann eingehaltenen Gedankengang anzuschlieſsen.

Atomicität (Quantivalenz) des Natriums.

Wanklyn (3) ist zu der Ueberzeugung gekommen, daſs das Natrium ein äuſserst polyvalentes Element sei. In der krystallinischen, bei Einwirkung von Natrium auf überschüssigen absoluten Alkohol erhaltenen Verbindung von der empirischen Formel $C_8H_{23}NaO_4$, welche ohne Veränderung eine Temperatur von 100° ertrage, erscheine das Natrium als siebenwerthig :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \\ C_2H_5O \\ C_2H_5O \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \overset{VII}{Na}.$$

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 348. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 185. — (3) Chem. News XIX, 199; Chem. Soc. J. VII, 199.

Atomicität (Quantivalenz) des Natriums.

In einer grofsen Zahl im Laufe der Untersuchung jüngst dargestellter Verbindungen sei das Natrium dreiwerthig, z. B.

$\overset{'''}{Na} \begin{cases} (\Theta_2H_4)'' \\ \Theta H \end{cases}$ wasserhaltiges Oxyd des Aethylen-Natriums,

$\overset{'''}{Na} \begin{cases} (\Theta_2H_4)'' \\ [\Theta(\Theta_2H_3\Theta)]' \end{cases}$ Acetat des Aethylen-Natriums,

$\overset{'''}{Na} \begin{cases} \Theta\Theta_2H_5 \\ H \\ Cl \end{cases}$ Verbindung erhalten durch Behandlung des wasserhaltigen Oxyds des Aethylen-Natriums mit HCl

u. s. w.

Die gewöhnlichen Natriumverbindungen betrachtet Wanklyn nicht als Verbindungen eines monovalenten Natriums, sondern als complicirtere Verbindungen, so das Kochsalz als $\left(\begin{matrix} Na''' \\ \| \\ Na''' \end{matrix}\right) Cl_2$.

An die Darlegung vorstehender Ansichten in der Chemical Society knüpfte sich eine Discussion, an der sich betheiligten Williamson, Vernon Harcourt, Chapman, Debus, Newlands. An diese wiederum schliefst F. O. Ward (1) schriftliche Bemerkungen über Aequivalenz und Quantivalenz an.

Aequivalenz und Quantivalenz.

Bestehen von Molecülverbindungen in Gasform.

A. Naumann (2) hat die Möglichkeit des Bestehens von Molecülverbindungen in Gasform erörtert, und zwar dabei sich stützend auf die Anschauungen über die verschiedenen Körperzustände, welche sich auf Grund der mechanischen Wärmetheorie ausgebildet haben (3). Zufolge diesen wird ein Körper in den Gaszustand übergehen, wenn durch Temperaturerhöhung die lebendige Kraft der Molecularbewegung so grofs geworden ist, dafs in Folge derselben die Anziehung eines Molecüls durch sämmtliche übrigen Molecüle überwunden wird. Es wird nun dieser

(1) Chem. News XIX, 211. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 345. — (3) Vgl. Clausius, Pogg. Ann. C, 355 u. 358; im Ausz. Jahresber. für Physik f. 1857 von Fr. Zamminer, 39; und Dossios, Jahresber. f. 1867, 92.

Bestehen von Molecülverbindungen in Gasform.

Uebergang in Gasform dann stets ohne Zersetzung stattfinden, wenn die der Molecularbewegung entsprechende lebendige Kraft der Bewegungen der Molecülbestandtheile nicht ausreicht, um die Anziehung der Bestandtheile zu überwinden. Es steht aber der Vorstellung durchaus Nichts entgegen, dafs bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molecülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Molecüle grofs genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne dafs deshalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molecül in die es zusammensetzenden Einzelmolecüle zu zerlegen. Es kann daher auch für eine Molecülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen, als die Zersetzungstemperatur. Demnach kann auch die Annahme der Dreiwerthigkeit des Phosphors neben dem gasförmigen Phosphorpentachlorid (1) bestehen, indem man letzteres als eine bei niedrigen Temperaturen unzersetzt verdampfbare Molecülverbindung $PCl_3 . Cl_2$ betrachtet. Man entgeht dabei der von H. Wichelhaus (2) in einem Aufsatz über moleculare Verbindungen zur Rettung der Dreiwerthigkeit des Phosphors gegenüber den Wurtz'schen Dampfdichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids gemachten, wenigstens nach den Auffassungen der mechanischen Wärmetheorie unstatthaften Annahme einer Lösung fester Körper (des $PCl_3 . Cl_2$) in Gasen (in dem Gemenge von $PCl_3 + Cl_2$), wobei die ersteren den festen Aggregatzustand nicht aufgeben.

Moleculare Verbindungen.

Merkmale von Molecularverbindungen und Werthigkeit des N, P u. S.

B. Rathke (3) hält es nach den seitherigen Erfahrungen nicht für empfehlenswerth, die Gültigkeit des Satzes, dafs Molecularverbindungen nicht in Dampfform bestehen

(1) Vgl. diesen Bericht bei Wurtz, Dichte des Phosphorpentachlorids. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 302; Zeitschr. Chem. 1869, 542. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 703.

Merkmale von Molecularverbindungen und Werthigkeit des N, P u. S.

können, in Frage zu stellen. Nach Ihm ist ein Körper als durch blofse Aneinanderlagerung von Molecülen enstanden nur dann anzusehen: 1) wenn die in ihm angenommenen Bestandtheile ihn jedesmal durch directe Addition erzeugen, sobald sie zusammentreffen unter Verhältnissen (Temperatur u. s. w.), unter denen er, wenn einmal gebildet, beständig ist; 2) und wenn diese seine Componenten dabei ihre chemischen Eigenschaften unverändert beibehalten. Eine Anwendung dieser Merkmale auf gewisse Verbindungen des Stickstoffs ergebe nun sogleich die Fünfwerthigkeit dieses Elements. Die Chemiker, welche den Stickstoff als dreiwerthig annehmen, betrachten die Verbindungen $N(\text{Ɵ}_2H_5)_4J$ und $N(\text{Ɵ}_2H_5)_4\Theta H$ als Molecularverbindungen von $N(\text{Ɵ}_2H_5)_3$ mit Ɵ_2H_5J beziehungsweise mit $\text{Ɵ}_2H_5\Theta H$. Nun verbinde sich aber Alkohol nicht direct mit Triäthylamin. Jodäthyl thue dieses zwar, aber in dem entstehenden Körper dürfe es nicht mehr als solches enthalten angenommen werden; denn während Jodäthyl sehr leicht durch Kali in Alkohol verwandelt werde, greife letzteres die Verbindung $N(\text{Ɵ}_2H_5)_4J$ nicht an, das Jod derselben könne vielmehr nur mittels Silberoxyd gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Hiernach seien die Tetraäthylammoniumverbindungen wahre chemische Verbindungen, zusammengehalten durch die Affinitäten des fünfwerthigen Stickstoffs. Auf die entsprechenden Verbindungen des Phosphors lasse sich das Gesagte wörtlich übertragen. Eben so dürfen die Triäthylsulfinverbindungen nicht als Molecularverbindungen angesehen werden, denn $S(\text{Ɵ}_2H_5)_3\Theta H$ entstehe nicht durch Vereinigung von Schwefeläthyl und Alkohol und es treibe das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, während seine vermeintlichen Componenten jeder basischen Eigenschaft entbehren. Der Schwefel sei demnach vierwerthig. Nach dem zweiten Merkmal sei auch das Blutlaugensalz kaum als eine Molecularverbindung anzusehen, weil die Eigenschaften des Cyankaliums darin wesentlich verändert erscheinen.

Moleculargewichte einiger Oxydulverbindungen.

A. Ladenburg (1) bespricht die zur Bestimmung der Moleculargewichte einiger Oxydulverbindungen, wie derjenigen des Eisens, Mangans, Zinns sich bietenden Methoden, deren Besprechung wir bis zum Vorliegen der zur Prüfung der aufgestellten Ansichten von Ladenburg in Aussicht gestellten Versuche verschieben.

Constitution der Salze.

A. Kekulé (2) hat in einem auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck gehaltenen Vortrage über die Constitution der Salze u. A. darauf hingewiesen, dafs man in den Atomsystemen, die wir Molecüle nennen, offenbar die Atome in möglichster Gleichgewichtslage, also wohl auch in möglichst symmetrischer Stellung im Raum annehmen müsse. Wenn nicht besondere Gründe zu anderen Annahmen vorlägen, so sei also wohl zu vermuthen, dafs in zweibasischen Säuren die beiden Wasserstoffatome polar gestellt seien; für dreibasische Säuren sei kaum eine andere als eine trianguläre Stellung denkbar, wenn auch nicht nothwendig ein gleichseitiges Dreieck; bei vierbasischen Säuren erscheine eine tetraëdrische Stellung am wahrscheinlichsten, aber auch hier nicht nothwendig ein reguläres Tetraëder. Gehe man von diesen Ansichten aus, so müfste für zweibasische Säuren (wenn nicht besondere Gründe eine andere, also etwa benachbarte Stellung der Wasserstoffatome wahrscheinlich erscheinen lassen) die Anzahl der im Salz vereinigten Säuremolecüle eben so grofs sein als die Werthigkeit des Metalls. Bei dreibasischen Säuren würde — vorausgesetzt, dafs die Anzahl der Atome im Molecül nicht grofs, die Atomentfernungen also nicht zu beträchtlich sind — ein zweiwerthiges Metall stets zwei Wasserstoffatome in demselben Säuremolecüle ersetzen können; ein dreiwerthiges Metall dagegen müsse stets mindestens zwei Säuremolecüle vereinigen u. s. f. Bei

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 706. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 652.

Constitution der Salze.

vierbasischen Säuren stelle sich die Sache so : ein zweiwerthiges Metall könne bei einmaligem Eintritt ein Wasserstoffpaar, bei zweimaligem Eintritt zwei Wasserstoffpaare in demselben Säuremolecüle ersetzen; Vertretung von drei Wasserstoffatomen in einem Säuremolecüle durch Ein Metallatom sei sowohl bei drei- als auch bei noch höher-werthigen Metallen denkbar; vier Wasserstoffatome dagegen könnten nie in demselben Säuremolecül durch Ein Metallatom ersetzt werden. Diese Betrachtungen lassen es also wahrscheinlich erscheinen, dafs die wasserfreien Salze der zweibasischen Säuren, Kohlensäure und Schwefelsäure, mit zweiwerthigen Metallen sich von zwei Säuremolecülen herleiten. Bei der schliefslichen Besprechung des Isomorphismus insbesondere einiger Ferrosalze mit Magnesium- oder Calciumsalzen wird Kekulé zu dem Gedanken geführt, gleiche Krystallform setze nicht nothwendig eine allseitige Gleichheit der Molecüle voraus, sondern könne auch durch theilweise und vielleicht sogar einseitige Gleichheiten der Molecularformen veranlafst werden.

Halhydratwasser.

E. Erlenmeyer (1) ist durch theoretische und experimentelle Studien zu der Annahme geführt worden, dafs die Halhydratwasser enthaltenden Salze nicht neutrale Salze in dem gewöhnlichen Sinne, sondern einerseits saure andererseits basische Salze seien, d. h. Salze welche sowohl an der Basis als der Säure Hydroxyle enthalten, die noch nicht zur Anhydridbildung (Neutralisation) gelangt sind. So sei z. B. die ihres Krystallwassers beraubte schwefels. Magnesia ein Salz von folgender Constitution, welches beim Austreiben des Halhydratwassers durch Temperaturerhöhung folgender Reaction gemäfs zerfalle :

$$\begin{matrix}\Theta H \\ | \\ S\Theta_2 \\ | \\ \Theta - Mg - \Theta H\end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} H \\ | \\ \Theta H\end{matrix} \quad + \quad S\Theta_2 \begin{matrix} \diagup \Theta \diagdown \\ \diagdown \Theta \diagup \end{matrix} Mg$$

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 289.

Wenn das Halhydratwasser durch ein Salz ausgeschieden und vertreten wird, so geschehe diefs in folgender Weise :

$$\begin{array}{l} \Theta H \\ | \\ S\Theta_2 \\ | \\ \Theta - Mg - \Theta H \end{array} + \begin{array}{c} K \\ | \\ Cl \end{array} = \begin{array}{l} \Theta K \\ | \\ S\Theta_2 \\ | \\ \Theta - MgCl \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ \Theta H \end{array}$$

(Kainit)

C. W. Blomstrand (1) hat in einem Aufsatz „zur Kenntnifs der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie" Versuche erwähnt, die zum Beweise dienen sollen, dafs die von Ihm benutzten Formeln

Gepaarte Verbindungen der anorganischen Chemie.

$$\overset{2}{Pt}\begin{array}{l} NH_3 - NH_3Cl \\ NH_3 - NH_3Cl \end{array}; \quad \left.\begin{array}{l} K - Cy \equiv Cy \\ K - Cy \equiv Cy \end{array}\right\}\overset{2}{Pt}; \quad \left.\begin{array}{l} K - O - NO \equiv NO - O \\ K - O - NO \equiv NO - O \end{array}\right\}\overset{2}{Pt};$$

$$\left.\begin{array}{l} K - S - Cy \equiv Cy - S \\ K - S - Cy \equiv Cy - S \end{array}\right\}\overset{2}{Pt}; \quad \left.\begin{array}{l} K - O - Cy \equiv Cy - O \\ K - O - Cy \equiv Cy - O \end{array}\right\}\overset{2}{Co}; \quad \overset{2}{Co}\left\{\begin{array}{l} NH_3 - NH_3 - NH_3Cl \\ NH_3 - NH_3 - NH_3Cl \end{array}\right.;$$

$$(K - Cy \equiv Cy)_2\overset{4}{Pt}Cl_2; \quad (H_3N \equiv NO - O)_2\overset{4}{Pt}Br_2; \quad Cl_2\overset{4}{Pt}(NH_3 - NH_3Cl)_2;$$

der wirklichen Anordnung der Atome einen wahreren Ausdruck geben, als die sonst aufgestellten; mögen dieselben nun lediglich empirisch molecular sein, wie die von Berzelius noch sein mufsten, oder, nach der modernen Hypothese der constanten Atomigkeit, aus wirklichen Gründen molecular aufgefafst werden.

Berthelot (2) hat Versuche angestellt über das chemische Gleichgewicht von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die *Kohlensäure* zersetzt sich beim Durchleiten einer Reihe von Inductionsfunken rasch, die Zersetzung erreicht einen gewissen Höhepunkt, dann kehrt sie um, nimmt von Neuem zu, nimmt wieder ab u. s. f., ohne sich irgend einer festen Grenze zu nähern, wie die von Berthelot aufgeführten Volume der von Kalilauge nicht absorbirbaren Gase (CO und O) der analysirten Gemische zei-

Chemisches Gleichgewicht von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 202. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1035 u. 1107; Instit. 1869, 147, 157; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 178; Bull. soc. chim. [2] XIII, 99; im Ausz. Instit. 1869, 147 u. 157; Zeitschr. Chem. 1869, 362.

Chemisches Gleichgewicht von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

gen. Auch die äufsersten Grenzen, zwischen welchen die Zersetzung schwankt, zeigen nichts Constantes. Von der nach Buff und Hofmann (1) bei der Wiedervereinigung erfolgenden Explosion hat Berthelot nichts beobachten können, möglicherweise finde sie aber statt, wenn man noch schwächere Funken anwende. Ein Gemenge von 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff explodire nicht mehr wenn beigemengte Kohlensäure mehr als 60 bis 65 pC. des ganzen Volums ausmache; doch schwanke die Grenze etwas je nach der Intensität der Funken. Ferner wurden die Angaben von Dalton bestätigt gefunden, dafs ein Gemisch von CO und O nicht mehr explodire, wenn dasselbe weniger als $^1/_5$ und mehr als $^{14}/_{15}$ seines Volums Kohlenoxyd enthalte. Die Grenzen hängen etwas von der Intensität des Funkens ab und aufserdem ist bei demselben Gemenge die Verbrennung bald vollständig, bald mehr oder weniger unvollständig. Die Zersetzung der Kohlensäure wird durch die Gegenwart von viel Sauerstoff oder Kohlenoxyd ganz verhindert. Gemenge von 16,6 CO_2 mit 83,4 O oder von 13,0 CO_2 mit 87,0 CO enthielten, nachdem eine Stunde lang Funken hindurchgeschlagen waren, noch genau dieselbe Menge Kohlensäure. Die Zersetzung des *Wasserdampfs* zeigt dieselben allgemeinen Charaktere wie die der Kohlensäure. Sie nähert sich keiner festen Grenze. Die Gegenwart eines Ueberschusses von Wasserdampf verhindert die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Unter dem fortgesetzten Einflufs der Funken verwandelt sich eine kleine Menge von Wasserstoff und von Sauerstoff bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses des anderen Gases vollständig in Wasser. Was das *Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff* anlange, so hat Berthelot (2) die Reaction zwischen Wasserstoff und

(1) Jahresber. f. 1860, 28. — (2) Ann. chim. phys. [4] IX, 420; vgl. auch Jahresber. f. 1866, 507.

Chemisches Gleichgewicht von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Kohlenoxyd schon früher untersucht. Es entstehen dabei Acetylen, Wasser und Kohlensäure. Bei Gegenwart einer ansehnlichen Menge von Wasserdampf oder Kohlensäure entstehe jedoch kein Acetylen, wodurch die Verhältnisse sehr vereinfacht werden. Damit keine Condensation des Wassers stattfinde, wurde die Reaction ausgeführt in Röhren, die durch einen Dampfstrom auf 100° erhitzt wurden. Es wurden die beiden Gemenge

$$H = 20{,}0 \quad CO_2 = 20{,}0 \quad CO = 40{,}8 \text{ Vol.}$$
$$\text{und } H = 20{,}0 \quad CO_2 = 20{,}0 \quad CO = 21{,}5 \text{ "}$$

genommen. Diese haben eine den beiden explosiven Gemengen

$$H = 20{,}0 \quad O = 10{,}0 \quad CO = 60{,}8$$
$$\text{und } H = 20{,}0 \quad O = 10{,}0 \quad CO = 41{,}5$$

äquivalente Zusammensetzung. Nachdem eine halbe Stunde electrische Funken durch diese Gasgemenge hindurchgegangen waren, hatte sich in beiden Fällen genau die Hälfte der Kohlensäure zersetzt unter Bildung eines dem nicht zersetzten Gase gleichen Volums Wasserdampf. Das durch den Einfluſs einer Reihe von Funken bewirkte Gleichgewicht ist demnach dasselbe, welches nach den Versuchen von Bunsen (1) in einem äquivalenten Gemenge durch plötzliche Explosion hervorgebracht wird.

Affinität in Eisenchloridlösungen.

Alex. Müller (2) vermuthet nach den Aenderungen der Farbenintensität von Eisenchloridlösungen beim Verdünnen mit Wasser, Salzsäure, Salmiak, Salmiak und Salzsäure, Chlornatrium, bei Temperaturerhöhung, mit dem Alter der Lösung, daſs Eisenchlorid in seinen Lösungen einer chemischen Veränderung anheimfällt. Beim Versetzen mit Essigsäure zeigte diese nur ungefähr $^1/_{10}$ der Energie der Salzsäure. Da nach früheren unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen ungefähr 5 Atome

(1) Jahresber. f. 1867, 39. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 173; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 434.

Affinität in Eisenchlorid-lösungen.

Essigsäure 1 Atom Schwefelsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd auszutreiben vermöchten, so müsse man schliefsen, dafs Salzsäure bei mittlerer Temperatur und in Lösungen, in welchen sie eine geringe Tension hat, eine fast doppelt so starke Säure sei als Schwefelsäure. Zu ähnlichen Schlüssen führen nach Müller noch anderweitige von Demselben angeführte Thatsachen, wie z. B. die kräftigere Einwirkung der (verdünnten) Salzsäure auf Cellulose, Stärke und Zucker. — Gelegentlich einer früheren ausführlicheren Mittheilung einschlägiger Untersuchungen glaubt Müller (1) folgende Sätze aufstellen zu dürfen als Errungenschaften für die Affinitätslehre. Für den Bestand des neutralen Ferridacetats $Fe_2O_3 . \bar{A}_3$ in wässeriger Lösung bedarf es der Gegenwart einer bedeutenden Menge freier Essigsäure, und letztere mufs um so reichlicher vorhanden sein, je mehr Salze zugegen sind, welche durch Bildung saurer Salze Säure zu binden vermögen, z. B. Alkaliacetate und -sulfate. Entgegen der gewöhnlichen Annahme (nach dem Berthollet'schen Gesetze) tauscht in stark essigsaurer Lösung das Ferridacetat nicht oder doch kaum merkbar seine Säure mit den Sulfaten des Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium; eben so wenig mit den Chlorüren des Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium oder dem Nitrat des Ammonium. Dagegen entzieht das in Essigsäure gelöste Eisenoxyd den stärkeren Basen (trotz deren Ueberschufs) die bei gewöhnlicher Temperatur schwächere Phosphorsäure zu einem kleineren oder gröfseren Theile, sich mit ihr zu einer basischen Verbindung vereinigend, welche allmälig aus der sauren Lösung ausfällt. Eine in Lösungen stattgefundene Störung des Affinitätsgleichgewichts kommt um so langsamer zum Austrag, je weniger energisch die reagirenden Verwandtschaftsgröfsen sind.

(1) J. p. Chem. CVI, 321.

Affinität des Wassers zu den unzerlegbaren Körpern.

P. Kremers (1) stellt Betrachtungen an über die Affinität des Wassers zu den unzerlegbaren Körpern, indem Er sich dabei auf das von Ihm (2) beschriebene Körpernetz bezieht.

Affinität.

H. L. Buff (3) hat vom Standpunkt der Theorie der wechselnden Valenz Bemerkungen zur Affinitätslehre gemacht. Die öfters gebrauchte Ausdrucksweise, Kohlenoxyd und Stickoxyd seien unvollständig gesättigte, mit Lücken behaftete Verbindungen, gebe zu, dafs in diesen Körpern der Kohlenstoff nicht mit 4 und der Stickstoff nicht mit 3 Affinitäten wirksam angenommen werden könne, suche daneben aber die Annahme absoluter Werthigkeit bei diesen Elementen durch Unklarheit zu retten. Die Lehre von der absoluten Werthigkeit lasse sich als ein Rest der starren Typen, einer eben erst überwundenen Anschauungsweise, betrachten. Im Kampfe mit dieser neuen Lehre sei die ältere vom Wechsel in der Valenz, deren erste Anfänge man dem Gründer der atomistischen Lehre John Dalton verdanke, zur gröfseren Klarheit entwickelt worden, und zur Bezeichnung der veränderlichen Gröfse der Affinität sei der Ausdruck Wechsel in der Valenz eingeführt worden. Wir halten es für überflüssig, auf eine Kritik der Buff'schen Ansichten einzugehen, und beschränken uns darauf, als ferneren Anhaltspunkt zur Beurtheilung, mit welchem Recht Buff der Lehre von der constanten Valenz „Unklarheit" vorwirft, dagegen die Lehre des Wechsels der Valenz als „zur gröfseren Klarheit entwickelt" bezeichnet, noch folgende Stelle aus Buff's Bemerkungen mitzutheilen, welche, nach der ausnahmsweise zum grofsen Theil gesperrten Schrift zu urtheilen, zugleich den Schwerpunkt der Gedanken Buff's über Affinität darstellt: „Nach der Auffassungsweise der chemischen Affinität von den Anhän-

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 128. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 142.

Affinität

gern der wechselnden Valenz ist die chemische Affinität nur eine Form der Kraft, welche vielfach als Bewegung erkannt wird, und sie ist, wie alle diese Bewegungsarten, veränderlich. Veränderung in der Menge der chemisch thätigen inneren Arbeit dürfte dann aber auch wohl Veränderung in der chemischen Qualität der Atome bedingen. Vielleicht finden wir, wenn wir das tiefe Geheimnifs des Wesens der chemischen Affinität erkennen, dafs sie eine, je nach der Anzahl der thätigen Verwandtschaftseinheiten mehr oder weniger gehemmte Bewegung der Atome ist."

Verbindung von Gasen bei relativ niedrigen Temperaturen.

Gautier (1) hat Verbindungen von Gasen untersucht, welche sich bei Temperaturen vollziehen, die niedriger sind als diejenige, bei der die Verbindung unter Explosion stattfindet. Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff lieferten beim Erhitzen unter Rothgluth Gemenge von Wasserdampf und unverbundenen Wasserstoff und Sauerstoff, mit verschiedenem Procentgehalt an Wasser je nach der Temperatur. Gemenge von Chlor und Wasserstoff, die bei Abschlufs des Lichts im Oelbade auf 190°, 250°, 320° erhitzt werden, verhielten sich entsprechend, und begann die Bildung der Chlorwasserstoffsäure schon bei 190°.

Einflufs chemisch reiner Oberflächen.

Ch. Tomlinson hat fernere Mittheilungen gemacht sowohl über Catharismus oder den Einflufs chemisch reiner Oberflächen (2), als auch über die Functionen eines Nucleus in Rücksicht auf Gas-, Salz- und Dampflösungen (3). Die früheren Berichte (4) mögen genügen, um über die besprochenen Gegenstände Aufschlufs zu geben.

Contactwirkungen.

Dubrunfaut (5) hat unter dem Titel: Untersuchungen über Contactwirkungen, die Resultate mitgetheilt, welche

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 715. — (2) Chem. News XIX, 128, woselbst auch der Inhalt einer in der Chemical society stattgehabten Discussion über den betreffenden Gegenstand angegeben ist. — (3) Chem. News XIX, 267; Pharm. J. Trans. [2] X, 716. — (4) Jahresber. f. 1867, 91; f. 1868, 43 bis 45. — (5) Compt. rend. LXIX, 1199; Instit. 1869, 395.

Contactwirkungen.

Er bezüglich der Abhängigkeit der durch das Rotationsvermögen erschlossenen umgewandelten Zuckermengen von der Art, von der Menge der angewandten Säure und von der Dauer der Einwirkung bei derselben Temperatur erhalten haben will. Da sich dieselben mehrfach gegenseitig ausschliefsen, so darf deren Aufführung füglich unterbleiben.

Einflufs des Drucks auf chemische Vorgänge.

L. Cailletet (1) hat Versuche angestellt über den Einflufs des Drucks auf chemische Vorgänge (2). Der angewandte Apparat war folgendermafsen zusammengesetzt. Eine starke hydraulische Pumpe war in Verbindung mit einem gufseisernen Behälter. An diesen war ein kupfernes Capillarrohr von beliebiger Länge angefügt, das an ein am einen Ende geschlossenes Glasrohr, an die eigentliche Versuchsröhre angeschraubt werden konnte, welche sich wegen der Biegsamkeit der Kupferröhre beliebig handhaben liefs. Um während der ganzen Dauer des Versuchs den durch die hydraulische Presse ausgeübten Druck unverändert zu erhalten, war der gufseiserne Behälter verbunden mit einem zweiten ebenfalls gufseisernen hohlen Cylinder mit beweglichem Kolben an einer verticalen Stange. Durch Anbringen von Gewichten an dem freien Ende dieser Stange läfst sich der durch die Pumpe ausgeübte Druck feststellen bei bekanntem Querschnitt des Kolbens, und durch die Bewegung des letzteren werden zugleich, etwa durch bei sehr starkem Druck statthabende Flüssigkeitsverluste eintretende, Druckschwankungen ausgeglichen.

Bringt man eine Zinkplatte und Salzsäure in die Glasröhre des Apparats, so bemerkt man, dafs die schnelle Wasserstoffentwickelung sich verlangsamt in dem Mafse als der Druck wirkt und dafs häufig die Einwirkung ganz

(1) Compt. rend. LXVIII, 395; Instit. 1869, 56; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 190; Anzeige in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 76. — (2) Vgl. die früheren Jahresber. vermittels der Einzelregister oder Generalregister bei : Druck, Einflufs auf u. s. w.

Einfluss des Drucks auf chemische Vorgänge.

aufhört. Durch Wägung der Zinkplatte vor und nach der Einwirkung der sauren Flüssigkeit ergaben sich folgende Verluste : an freier Luft 10,0; unter einem Druck von 60 Atmosphären 4,7; unter einem Druck von 120 Atmosphären 0,1. Für einen Krystall von kohlens. Kalk ergab sich das Verhältniſs der von Salpetersäure in gleichen Zeiten bei 150 Atmosphären und an freier Luft aufgelösten Mengen wie 1 : 11,09. Diese Verlangsamung der chemischen Wirkung ist eine allgemeine Erscheinung; unter hohem Druck üben auch die stärksten Säuren nur eine verschwindend kleine Wirkung aus auf Eisen, Zinn, Aluminium, Schwefeleisen. Die Zersetzung des Wassers durch die electrische Säule wird gleichfalls durch Druck gehemmt. Indem man nämlich die Glasröhre in ein Voltameter umwandelte, in welchem die Platindrähte mit Röhren von der Form der Probecylinder überstülpt waren, bemerkte man, daſs die an freier Luft reichlich stattfindende Gasentwickelung bei hinreichendem Druck vollständig aufhört, obwohl die Abweichung der Magnetnadel einer in den Strom eingeschalteten Bussole nicht beeinfluſst wurde durch ein Steigen des Drucks von 0,76^m auf 150 Atmosphären. — Schlieſst man in eine Glasröhre Natriumamalgam und Wasser ein, so verschwindet die Oxydation des Natriums nach Maſsgabe des durch die Anhäufung von Wasserstoff entwickelten Drucks; beim Oeffnen der Röhre nach einigen Tagen erscheint die Gasentwickelung wieder. Eine gleiche Menge Amalgam, welche an freier Luft der Einwirkung des Wassers ausgesetzt war, hatte in kurzer Zeit jede Spur von Alkalimetall verloren. — Die durch Druck so stark verlangsamte chemische Einwirkung kommt zu neuer Thätigkeit durch Temperaturerhöhung. Ein Zinkblech hatte sich in einer Röhre mit verdünnter Schwefelsäure das einemal bei 0°, das anderemal bei 50° befunden, wonach die gesammelten Gasmengen sich verhielten wie 1 : 2,8.

Der hiernach naheliegenden Vermuthung, daſs die an freier Luft vor sich gehenden Zersetzungserscheinungen

Einflufs des Drucks auf chemische Vorgänge.

im luftleeren Raum eine gröfsere Intensität annehmen würden, entsprachen die Versuchsergebnisse. Die von Säuren gelösten Substanzmengen sind weniger beträchtlich an der Luft als in einem luftleeren Gefäfs : das Verhältnifs ist für in Salzsäure eingetauchtes Aluminium 1 : 1,68; für Zink in Schwefelsäure 1 : 1,53; für kohlens. Kalk in Salpetersäure 1 : 2,51.

Berthelot (1) spricht unter Bezugnahme auf die Arbeit von Cailletet seine Ansichten aus über den Einflufs des Drucks auf chemische Vorgänge. Er erwähnt einen von Ihm vor 12 Jahren angestellten Versuch, wonach in einer geschlossenen Röhre die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink sich nahezu vollendete bei einem schliefslichen Druck von 180 Atmosphären, welcher die Widerstandsfähigkeit der nach einigen Stunden unter heftiger Explosion zersprungenen Röhre bezeichnete; woraus hervorgehe, dafs der Druck an und für sich die Einwirkung der Säuren auf Zink nicht hindere. Es seien secundäre Ursachen, welche die Wasserstoffentwickelung verlangsamten, wie die locale Sättigung der die Zinkoberfläche berührenden Säure, welche durch die langsam vor sich gehende Diffusion der Flüssigkeit erst aufgehoben werden müsse; aufserdem scheine der Wasserstoff zunächst eine auf der Zinkoberfläche haftende Schichte zu bilden. Die Einwirkung der Säuren auf Metalle bestimme sich dagegen durch das Vorzeichen und die Gröfse der Wärmeentwickelung bei der betreffenden Reaction. Allerdings könne der Druck auf chemische Vorgänge anderer Art Einflufs haben, indem dadurch z. B. bei der Möglichkeit reciproker, vom Druck an sich unabhängiger Umsetzungen ein gasförmiges Umsetzungsproduct in Berührung erhalten werde mit flüssigen oder festen Umsetzungsproducten. Auch die Dissociation

(1) Compt. rend. LXVIII, 536; Instit. 1869, 81; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 191.

Einflufs des Drucks auf chemische Vorgänge.

und das bewegliche Gleichgewicht bei der Aetherbildung könne vom Druck abhängen.

Cailletet (1) erwidert, dafs Er zuerst eine handliche und gefahrlose Vorrichtung angewandt habe, welche es gestatte die chemischen Einwirkungen bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur zu untersuchen und dafs Seine auf die von Ihm aufrecht erhaltenen Thatsachen sich gründenden Schlufsfolgerungen unabhängig seien von jeder der näher aufgeführten Hypothesen. Er weist noch besonders darauf hin, dafs Berthelot's Schlufsfolgerung auf die Widerstandsfähigkeit des zu dem erwähnten Versuche benutzten Glasrohrs jedenfalls ungerechtfertigt sei. Berthelot (2) hält hierauf Seine grofse Uebung im Anfertigen sehr widerstandsfähiger Glasröhren entgegen und bemerkt, dafs nach Versuchen von Gmelin auch die Zersetzung des kohlens. Kalks durch Salzsäure zwar verlangsamt, aber nicht aufgehoben werde.

Einflufs des Druck auf die Bildung des Diphenylamins.

De Laire und Girard (3) theilen folgende Versuchsergebnisse mit : 1) Druckzunahme begünstigt nicht die Bildung des Diphenylamins (4) und die erhaltenen Mengen dieser Substanz sind keineswegs der Dauer der Operation proportional. 2) Temperaturerhöhung vergröfsert die Erzeugung des Diphenylamins. 3) Druckzunahme hebt in gewissen Grenzen diesen günstigen Einflufs der Temperaturerhöhung auf.

Einflufs des Drucks auf die Einwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff.

Berthelot (5) hat mit Wasserstoff gemischtes Acetylen (6) der Einwirkung des electrischen Funkens unter

(1) Compt rend. LXVIII, 723; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 368. — (2) Compt. rend. LXVIII, 780. — (3) Compt. rend. LXVIII, 825; Bull. soc. chim. [2] XII, 345; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 368. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 431. — (5) Compt. rend. LXVIII, 810; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 196; Instit. 1869, 130; Bull. soc. chim. [2] XI, 458; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 367; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 162; Chem. News XXI, 4. — (6) Vgl. auch Berthelot, Jahresber. f. 1862, 438.

verschiedenem Druck ausgesetzt, bis die alle Stunden untersuchte Mischung in drei aufeinander folgenden Versuchen sich unverändert zeigte und folgende Ergebnisse erhalten :

Einflufs des Drucks auf die Einwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff.

Druck :	3,46m	0,76	0,42	0,41	0,31	0,23	0,18	0,10
Acetylen in 100 Vol. :	11,9	12,0-12,5	11,9	12,0	6,5	3,5	3,1	3,1.

Indem also der Druck sich continuirlich ändert, wechselt das Gleichgewicht zwischen Acetylen, Kohlenstoff und Wasserstoff sprungweise und stehen die Volume von Acetylen im Verhältnifs von 1 : $^1/_2$: $^1/_4$.

Wirkungssphäre der Molecularkräfte der Capillarität.

G. Quincke (1) hat Versuche angestellt über die Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind. Bekanntlich erklärt man die Erscheinungen der Capillarität aus der Wirkung von Molecularkräften, die nur in unmerklicher Entfernung wirksam sind. Indessen folgt aus den Versuchen von Simon (2), Bède (3), Wertheim (4) und Wilhelmy (5) ein verschiedener Werth der Capillarconstante derselben Flüssigkeit, je nach der Krümmung der benetzten festen Wand, an welcher die Erhebung der Flüssigkeit beobachtet wurde. Es scheint diefs nur aus der Annahme erklärt werden zu können, dafs die gröfste Entfernung, in welcher die Molecularkräfte noch wirksam sind oder der s. g. Radius der Wirkungssphäre l nicht unmerklich klein ist. Nimmt man selbst mit den drei zuletzt erwähnten Beobachtern und mit Plateau (6) an, dafs eine Flüssigkeitsschicht von veränderlicher Dicke an der Wand haftet und dafs an dieser erst die eigentliche Erhebung der Flüssigkeit stattfindet, so mufs doch auch diese adsorbirte Flüssigkeitsschicht als von Molecularkräften getragen angesehen werden. Diese Molecularkräfte werden dann wieder von der Krümmung der adsorbirenden Ober-

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 402; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 499. — (2) Jahresber. f. 1851, 2. — (3) Jahresber. f. 1852, 2. — (4) Jahresber. über die Fortschritte der Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 5. — (5) Pogg. Ann. CXIX, 199. — (6) Jahresber. f. 1852, 3.

Wirkungssphäre der Molecularkräfte der Capillarität.

fläche abhängen. Plateau (1) hat, soviel Quincke b
kannt, zuerst die Gröfse l zu bestimmen gesucht, indem]
annahm, dafs eine dünne Flüssigkeitslamelle nicht me
bestehen kann, sobald ihre Dicke kleiner als 2 l wird.
der That würde die Spannung einer freien Flüssigkei
oberfläche kleiner werden, wenn weniger Massentheilcl
auf die Oberflächenschicht wirken und diese mit geringe
Kraft nach dem Inneren der Flüssigkeit hinziehen. Nim
man an, dafs die Dichtigkeit der Oberflächenschicht ei
Flüssigkeit continuirlich von Aufsen nach Innen zunim
so mufs die Spannung einer Flüssigkeitslamelle klei
werden, sobald auf jede ihrer beiden Oberflächen weni
Flüssigkeitstheilchen wirken als in einer dicken Flüs
keitsschicht, sobald also innerhalb des Abstandes l von
freien Flüssigkeitsoberfläche sich weniger Masse befin
Diefs würde der Fall sein, sobald die Flüssigkeitslan
dünner als 2 l wird. In diesem Falle werden die dick
Theile der Flüssigkeitslamelle mit gröfserer capill
Spannung die dünneren Theile der Lamelle zu sich
ziehen und zersprengen. Plateau findet, dafs eine]
sigkeitslamelle noch möglich ist, die das Blafsgelb e
Ordnung der Newton'schen Ringe reflectirt. Der
chungsexponent der Flüssigkeit war 1,377, die Dicke
solchen Lamelle = 0,0001135^{mm} und die Gröfse
0,0000567^{mm}. Leidenfrost (2) bestimmte den grö
Durchmesser einer Blase zu der sich eine bestimmte M
Seifenwasser (1 Th. Seife + 8 Th. Wasser) noch aufl
liefs. Er fand, dafs $^1/_4$ Gran = 15,224^{mgr} eine Blas
1 Zoll = 26,154^{mm} Radius gab. Danach wäre die k
mögliche Lamellendicke 0,001772^{mm} und l < 0,0
Mach (3), dessen theoretische Ansichten übrigens vo

(1) Recherches expérimentales etc. 5. sér. Mém. d. Brux. t.]
p. 44, 1861. Vgl. auch 2. sér. Mém. de Brux. t. XVI, p. 35, 1
(2) Leidenfrost, de aquae communis nonnullis qualitatibus t
Duisburgi ad Rhenum 1756, p. 63 bis 118. — (3) Wien. Ac
1862, XLVI (2. Abth.), 125 bis 134.

Wirkungssphäre der Molecularkräfte der Capillarität.

eben ausgesprochenen abweichen, bestimmte durch Wägung die gröfstmögliche Lamellendicke bei Wasserglas zu $0{,}142^{mm}$, bei Colophonium zu $0{,}027^{mm}$. Die erwähnte Methode, den Werth von l zu bestimmen, hat, abgesehen von den theoretischen Schwierigkeiten, den Uebelstand, dafs die kleinstmögliche Lamellendicke sehr leicht zu grofs gefunden werden kann, und in der That weichen die eben angeführten Werthe sehr bedeutend von einander ab. Der Beobachtungsmethode wegen scheint die von Plateau angegebene Zahl $l = 0{,}0000567^{mm}$ das gröfste Vertrauen zu verdienen. Quincke hat daher einen anderen Weg eingeschlagen, der die Gröfse l direct zu bestimmen erlaubt. Derselbe überzog nämlich die reine homogene Oberfläche einer Glasplatte mit einer keilförmigen Schicht einer anderen Substanz, deren Dicke an der Schneide des Keiles sehr dünn ist und dann allmälig zunimmt. Bringt man auf diese keilförmige Schicht eine dieselbe nicht benetzende Flüssigkeit, so wird der Randwinkel, unter dem das letzte Element der Flüssigkeitsoberfläche die feste Wand schneidet, von der Anziehung der Theilchen der festen Wand und der Flüssigkeit abhängen und erst bei einer Dicke der keilförmigen Schicht constant werden, wo diese Dicke $> l$, d. h. $>$ als der Radius der Wirkungssphäre ist. Für kleinere Dicken mufs noch die unterliegende Glasplatte auf die Flüssigkeitstheilchen wirken und den Randwinkel modificiren. Die von Quincke nach verschiedenen von Ihm näher beschriebenen Methoden, den Randwinkel einer Flüssigkeit gegen eine feste Wand zu ermitteln, ausgeführten Bestimmungen geben die gröfste Entfernung in der die betreffenden Molecularkräfte noch wirksam waren, oder den Radius der Wirkungssphäre

$l > 0{,}0000542^{mm}$ für Wasser, Silber, Glas;
$= 0{,}0000483$ für Quecksilber, Schwefelsilber, Glas;
$= 0{,}000059$ für Quecksilber, Jodsilber, Glas;
$< 0{,}000080$ für Quecksilber, Collodium, Glas.

Wirkungssphäre der Molecularkräfte der Capillarität.

Der Radius der Wirkungssphäre beträgt hiernach 50 Milliontel-Millimeter, etwa ein Zehntel einer mittleren Lichtwellenlänge, oder mehr, eine Entfernung bedeutend gröfser, als Quincke beim Beginn Seiner Versuche erwartete, und als auch, wie Er meint, nach unserer bisherigen Kenntnifs der Capillaritätserscheinungen zu erwarten war. Es ist nach Quincke anzunehmen, dafs auch andere Molecularkräfte, wie diejenigen, welche Elasticität und optische Eigenschaften der Körper bedingen, in ähnlicher Weise noch in endlicher Entfernung wirksam sind, und dürfte dieser Umstand die jetzt herrschenden theoretischen Ansichten über dieselben erheblich modificiren.

Capillaritätserscheinungen.

A. v. Obermayer (1) hat Versuche über einige Capillarerscheinungen angestellt, deren Ergebnisse in Folgendem zusammengefafst sind. In Uebereinstimmung mit dem von Frankenheim und Sondhaus bei 0° gefundenen Werthe des Products aus Plattenentfernung in die Steighöhe, der Constanten $a^2 = 15,37$ steigt das Wasser zwischen parallelen Glasplatten mit genügender Genauigkeit halb so hoch als in Röhrchen, deren Durchmesser gleich der Plattenentfernung ist. Das Aufsteigen des Wassers ist nur möglich, wenn die Platten auf das Vollkommenste benetzt werden, wozu sie mit einer dünnen Wasserschicht überzogen und auch im Stande sein müssen diese dünne Wasserschicht einige Zeit fest zu halten, welche Eigenschaft das wohlgereinigte Glas erst dann zu gewinnen scheint, wenn es bereits einige Tage unter Wasser gelegen ist, und welche demselben sehr bald verloren geht, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist und die Wasserschicht verdampfen kann. Das während des Versuchs beobachtete Sinken hängt mit dem allmäligen Verschwinden der erwähnten Wasserschicht zusammen. Die Ursache, warum viele Versuche mit Platten zu kleine Steighöhen

(1) Wien. Acad. Ber. LIX, 207; im Ausz. Instit. 1869, 144.

Capillaritätserscheinungen.

geben, mag wohl auch darin liegen, dafs die Platten nicht genügend vorbereitet waren, um jene dünne Wasserschicht festhalten zu können. Die Benetzung ist dann eine sehr unvollkommene und das erwähnte Sinken des gehobenen Niveaus tritt nicht ein. Für Terpentinöl fand Obermayer das a^2 bei Platten genügend übereinstimmend mit jenem für Röhrchen. Es nimmt aber dieser Werth mit dem Wachsen des Röhrchendurchmessers ab.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper.

G. Quincke (1) hat Seine (2) Versuche über Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper fortgesetzt und zunächst die Stoffe, welche Er nicht in chemisch reinem Zustande hatte untersuchen können oder welche eine Abweichung von dem früher (3) erwähnten Gesetze zeigten, sowie eine Reihe anderer Körper nach einer zweiten Methode untersucht, die vor der früheren ersten Methode den wesentlichen Vorzug hat, dafs bei ihr die geschmolzenen Salze nur möglichst wenig mit den Flammengasen in Berührung kommen und die capillare Oberfläche von chemisch fast unveränderter Substanz gebildet wurde. Giefst man nämlich die in einem Platintiegel geschmolzene Substanz auf eine horizontale Unterlage von Platin oder Porcellan aus, so bildet sich im Allgemeinen ein Tropfen, dessen obere Fläche horizontal ist. Wie Quincke nun näher nachweist, giebt die in Millimetern gemessene verticale Entfernung K — k dieser oberen Tropfenfläche von dem verticalen Element der Meridiancurve in das Quadrat erhoben die von Ihm specifische Cohäsion genannte Constante a^2, aus der man durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht die Capillar-Constante α (die Oberflächenspannung) oder die Laplace'sche Gröfse $\frac{H}{2}$ erhält. Diese Beziehung ist vollkommen unabhängig von der Natur der Unterlage, auf die der Tropfen ausgegossen worden ist.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 141. — (2) Jahresber. f. 1868, 16. — (3) Jahresber. f. 1868, 21.

Capillaritäts-constanten geschmolzener Körper.

Es wurden meistens die besagten Entfernungen vermittelst einer Millimetertheilung auf einem verticalen Spiegelstreifen gemessen an 6 bis 12 verschiedenen Stellen der Peripherie eines Tropfens und daraus das Mittel genommen; die benutzten Zahlen sind ferner das Mittel aus den Messungen an mehreren Tropfen, die selten um mehr als 0,1^{mm} von einander abweichen. In der folgenden Tabelle bedeutet ferner σ_0 das spec. Gew. für die Temperatur 0°, σ das spec. Gew. für den Schmelzpunkt, welches wie früher mit * bezeichnet ist, wo es nicht direct beobachtet, sondern nur angenommen oder berechnet wurde.

Substanz	Schmelz-punkt	σ_0	σ	mgr α	$\square^{mm}$ a^2	mm a
Gold	1200°	18,002	17,099*	131,5	15,39	3,923
Gufseisen . . (Kupferhammer)	1200		7,5*	101,7	27,14	(5,21)
Gufseisen . . (Carlshütte)			7,5*	96,81	25,81	(5,08)
Silber . . .	1000	10,621	10,002*	79,75	15,94	3,993
Kupfer . . .	1090	8,95	8,2*	59,2	14,44	3,8

In der weiter folgenden Tabelle sind die Messungen an Salzen zusammengestellt, die in einem bedeckten Platintiegel geschmolzen, und sobald sie geschmolzen waren auf starke horizontale Platinbleche ausgegossen wurden. Das spec. Gew. σ wurde durch den Gewichtsverlust bestimmt, den eine 1,8^{gr} schwere, vor dem Knallgasgebläse geschmolzene Platinkugel in Wasser oder in der betreffenden geschmolzenen Substanz zeigte; diese Bestimmungen sind alle zu klein, da die Temperatur zu hoch war. Unter σ_0 steht das spec. Gew., welches andere Beobachter für das betreffende Salz bei gewöhnlicher Temperatur gefunden haben. Ferner sind noch die Beobachtungen an einigen Zuckerarten und Fetten beigefügt.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper :

Capillaritäts-constanten geschmolzener Körper.

Substanz	Schmelz-punkt	σ_0	σ	K—k = a	a^2	α
				mm	□mm	mgr
Kohlens. Lithion		2,111	1,787	4,17	17,39	15,54
" Natron		2,509	2,041	4,03	16,24	16,58
" Kali		2,267	2	3,85	14,82	14,82
Schwefels. Natron		2,66	2,104	4,2	17,64	18,56
" Kali		2,66	2,1*	3,99	15,92	16,73
Salpeters. Natron		2,26	1,878	2,92	8,55	8,03
" Kali		2,087	1,702	2,89	8,35	7,11
Chlor-Lithium		1,998	1,515	2,92	8,53	6,46
" Natrium		2,16	1,612	2,90	8,41	6,78
" Kalium		1,995	1,612	2,96	8,76	7,06
" Calcium		2,205	2,120	3,08	9,49	10,07
" Strontium		2,960	2,770	2,86	8,18	11,33
" Baryum		3,851	3,700*	2,88	8,29	15,34
" Silber		5,55	5,3*	2,86	8,18	21,68
Brom-Natrium		3,079	2,448	2,02	4,08	5,00
" Kalium		2,415	2,199	2,12	4,49	4,93
" Silber		6,425	6,2*	2	4	12,4
Jod-Kalium		3,076	2,497	2,20	4,84	6,04
Rohrzucker	160°	1,606	1,6*	2,92	8,53	6,82
Traubenzucker		1,39	1,3*	3	9	5,85
Pectinzucker	160	?		3,03	9,18	
Wallrath	44		0,842	2,81	7,89	3,32
Paraffin	54		0,776	2,85	8,14	3,16

Quincke fafst die Hauptergebnisse Seiner Untersuchungen in folgenden Bemerkungen zusammen. Die nach der zweiten Methode angestellten Messungen bestätigen das früher aufgestellte Gesetz, dafs alle geschmolzenen Substanzen bei einer ihrem Schmelzpunkte naheliegenden Temperatur specifische Cohäsionen zeigen, die sich nahe wie die Zahlen 1, 2 u. s. w. verhalten. Die früher gefundenen Abweichungen von diesem Gesetz erklären sich sehr einfach durch eine Zersetzung der geschmolzenen Substanz an der Oberfläche. Geschmolzene Substanzen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung haben dieselbe specifische Cohäsion a^2 bei einer Temperatur, die ihrem Schmelzpunkt möglichst nahe liegt. Wasser, kohlens. und schwefels. (wahrscheinlich auch phosphors.) Salze zeigen in geschmolzenem Zustande doppelt so grofse specifische Cohäsion wie Quecksilber; salpeters. Salze, Chlormetalle, Zuckerarten

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper.

und Fette dieselbe; Brom- und Jodmetalle halb so grofse specifische Cohäsion wie Quecksilber. Von Metallen haben Blei, Wismuth, Antimon dieselbe specifische Cohäsion wie Quecksilber; Platin, Gold, Silber, Cadmium, Zinn, Kupfer doppelt so grofse, Zink (Eisen, Palladium) dreimal so grofse, Natrium sechsmal so grofse specifische Cohäsion als Quecksilber. — Nach mit Borsäure (1) in der oxydirenden Löthrohrflamme nach der ersten Methode wiederholten Versuchen glaubt Quincke jetzt auch diesen Körper der Quecksilbergruppe zuzählen zu dürfen.

Capillarität von Chlor-, Brom- und Jodmetallen.

C. Alph. Valson (2) hat, von der Voraussetzung ausgehend, dafs die relative Steighöhe verschiedener Körper in Capillarröhren ein Mafs sei für die moleculare Thätigkeit, Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodmetallen untersucht, welche in derselben Wassermenge dieselbe Menge von Metall und dieselbe Atomzahl von Chlor, Brom und Jod enthielten.

Wassermenge = 20cc Temperatur = 25°		Wassermenge = 40cc Temperatur = 27°	
Salzgewicht	Steighöhe in einer Röhre von 1mm Durchmesser	Salzgewicht	Steighöhe in einer Röhre von 1mm Durchmesser
KCl = 7,45gr	27,57mm	CdCl = 9,12gr	25,87mm
KBr = 11,91	24,41	CdBr = 13,57	23,70
KJ = 16,51	22,04	CdJ = 18,17	22,22

Die für die Bromsalze gefundenen Zahlen liegen also in der Mitte zwischen denen der entsprechenden Chlor- und Jodsalze. Schreibt man die Verschiedenheit der beobachteten Steighöhen einzig und allein der gegenseitigen Substitution von Chlor, Brom und Jod zu, so würden, da die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 21. — (2) Compt. rend. LXIX, 1140; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 310; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 713.

Capillarität von Chlor-, Brom- und Jodmetallen.

Steighöhe des flüssigen Broms bis 20° in einer Röhre von 1mm Durchmesser = 5,5mm ist, unter denselben Umständen die Steighöhen der drei in flüssigem Zustande vorausgesetzten Elemente Chlor, Brom und Jod ausgedrückt sein durch die Zahlen 6mm : 5,5mm : 5mm. — Valson glaubt die Vergleichung der Steighöhen zur Prüfung auf die Reinheit verschiedener Körper empfehlen zu können. Er hatte z. B. ein Bromcadmium von zweifelhafter Reinheit. Die Steighöhe desselben, anstatt in der Mitte zwischen der des Chlor- und Jodsalzes zu liegen, näherte sich bedeutend der des Chlorsalzes. Die Analyse ergab einen beträchtlichen Chlorgehalt. — Valson zeigt sodann, daſs auch hinsichtlich der Aequivalentgewichte (1), Dampfdichten (1), Wärmeentwickelung bei der Verbindung mit Wasserstoff die das Brom betreffenden Zahlen unverkennbar in der Mitte liegen zwischen denen für Chlor und Jod.

Capillarwirkungen bei Gasentbindungen.

Indem J. Ch. d'Almeida (2) für die bekannte Thatsache, daſs in einer Flüssigkeit von einer glatten Fläche aus sich langsam groſse Gasblasen und von einer unebenen Fläche aus sich schnell kleine Gasblasen entwickeln, die ebenfalls bekannte Erklärung wiederholt, daſs im ersteren Falle den oben an der Fläche sich bildenden Gastheilchen mehr Berührungspunkte geboten sind, sie deshalb fester anhaften und sich zu gröſseren Blasen sammeln können, weist Er noch besonders darauf hin, daſs bei unebenen Flächen Gasblasen, die sich in den Vertiefungen gebildet haben, also gleichfalls viele Berührungspunkte besitzen, dennoch sich rasch entbinden müssen, weil die entsprechend den Abständen der Erhabenheiten der Fläche nach oben sich erweiternden Blasen hier einen gröſseren, unten aber einen kleineren Krümmungshalbmesser haben, daher ein Ueberdruck von unten nach oben stattfindet. Dem entsprechend hat Derselbe die Beobachtung gemacht, daſs wenn man

(1) Bekanntlich und nur annähernd. — (2) Compt. rend. LXVIII, 533.

Capillarwirkungen bei Gasentbindungen.

eine Zink- und eine Glasplatte von denselben Dimensionen unter einem kleinen Winkel aneinander befestigt und mit der gemeinsamen Kante nach oben und der Oeffnung nach unten in verdünnte Schwefelsäure bringt, die Wasserstoffblasen von der Kante aus nach der Oeffnung herabsteigen und in jeder anderen Lage der Vorrichtung sich stets von der Kante entfernen. Auch den Einflufs der Oberflächenbeschaffenheit auf den Grad der durch eine mehr oder weniger schnelle Gasentwickelung bedingten Polarisation der Electroden erwähnt Almeida unter Anführung einiger besonders beständiger electrischer Säulen.

Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander.

R. Lüdtge (1) hat Untersuchungen ausgeführt über die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander, deren Ergebnisse Derselbe in Folgendem zusammenfafst : 1) Wenn sich ein Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen ausbreitet, so findet nie eine Ausbreitung der letzteren Flüssigkeit auf der Oberfläche der ersteren statt. 2) Je zwei Flüssigkeiten, welche der Bedingung genügen, dafs ihre gegenseitige Adhäsion gröfser ist als die Cohäsion derjenigen von ihnen, bei welcher diese die kleinere ist, stehen in der Beziehung zu einander, dafs sich ein Tropfen der Flüssigkeit von geringerer Cohäsion auf der Oberfläche der anderen ausbreitet. 3) Ein Tropfen der letzteren dagegen behält, auf die Oberfläche der anderen gebracht, Tropfenform bei und überzieht sich mit einer dünnen Schicht der ersten Flüssigkeit. 4) Sämmtliche Flüssigkeiten, welche der oben angegebenen Bedingung über die Gröfse der Adhäsion genügen, lassen sich daher in eine Reihe ordnen, in welcher jede vorhergehende Flüssigkeit sich auf jeder folgenden ausbreitet, nie umgekehrt. 5) Diese Reihe ist dieselbe wie diejenige, die man erhält, wenn man dieselben Flüssigkeiten nach der Gröfse ihrer

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 362; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXVIII, 468; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 47; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 500.

Capillaritätsconstanten ($\frac{G}{2 r \pi} = \frac{H}{2} = \frac{a_2}{2} s g = T = \alpha$) ordnet, die kleinste Constante voran, wie dieſs in folgender Tabelle geschehen ist:

Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander.

Schwefeläther	1,89	Frankenheim
Essigäther	2,292	Frankenheim
Alkohol	2,496	Frankenheim
Benzin	2,78	Frankenheim
Terpentinöl	2,78	Frankenheim
Plateau'sche Seifenlösung	2,8	Plateau
Essigsäure	2,884	Bède
Mohnöl	3,05	Guthrie
Schwefelkohlenstoff	3,31	Guthrie
Kalilösung	—	
Glycerin	4	Plateau
Salpetersäure	6,026	Frankenheim
Schwefelsäure	6,623	Frankenheim
Salzsäure	7,026	Frankenheim
Ammoniak	—	
Kupfervitriol	—	
Wasser	7,58	Frankenheim
Salmiaklösung	—	
Eisenchloridlösung	—	

6) Die Erscheinung der Ausbreitung tritt um so deutlicher ein, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je gröſser der Unterschied ihrer Cohäsionen ist. 7) Man kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf ihrer eigenen Oberfläche herbeiführen, wenn man einen Tropfen von höherer Temperatur auf die Oberfläche der übrigen Flüssigkeit von niedrigerer Temperatur bringt. 8) Es ist um so schwieriger die Oberfläche einer Flüssigkeit rein zu erhalten, je gröſser die Cohäsion derselben ist.

Ueber die oberflächliche Spannung der Flüssigkeiten.

G. Van der Mensbrugghe (1) bemerkt bezüglich der von Lüdtge gegebenen Erklärung für die Verbreitung der Flüssigkeiten auf einander durch die Verschiedenheit der oberflächlichen Spannungen, daſs Er genau dieselbe Theorie in einer der Academie von Brüssel mitgetheilten

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 323.

Ueber die oberflächliche Spannung der Flüssigkeiten.

Abhandlung (1) auseinandergesetzt und durch zahlreiche Versuche bestätigt habe. In dieser Abhandlung leite Er vom allgemeinen Satze der oberflächlichen Spannung der Flüssigkeiten verschiedene Folgerungen ab, welche sofort über die Wirkungen eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit auf die naheliegende Oberfläche einer anderen Flüssigkeit Aufschlufs geben, sowie auch über die Bewegungen, welche stattfinden, wenn man mit dieser Oberfläche ein Theilchen eines festen Körpers oder einen Tropfen derselben gewärmten Flüssigkeit oder einer zweiten Flüssigkeit in Berührung setzt. Also sei es Ihm leicht gewesen, nicht nur die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander zu erklären, sondern auch die durch die Campher- oder Aetherdämpfe auf der Oberfläche des destillirten Wassers erzeugten Centrifugalströme, die so merkwürdigen Bewegungen des Camphers und einiger anderen Substanzen auf reinem Wasser, die scheinbare Abstofsung des Wassers und des Alkohols oder des Aethers, die Substitution einer Seifenblase und Eiweifslösungsblase u. s. w. Van der Mensbrugghe theilt hierauf noch einige Versuche über denselben Gegenstand mit.

Bewegungen des Camphers auf der Wasseroberfläche.

Nach einer Ueberschau der seit zwei Jahrhunderten veröffentlichten Arbeiten über die Bewegungen des Camphers auf der Oberfläche des Wassers führt Tomlinson (2) eigene weitere (3) Beobachtungen über diesen Gegenstand an unter Bezugnahme auf die vorerwähnte Schrift von Van der Mensbrugghe, in welcher Er eine genügende Lösung der fraglichen und vieler anderen Erscheinungen findet.

(1) Sur la tension superficielle des liquidités considerés au point de vue de certains mouvements observés à leur surface. Vgl. Instit. 1869, 325; im Ausz. durch den Verfasser Ann. chim. phys. [4] XX, 121 bis 135. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 409. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 45.

Cohäsionsfiguren von Flüssigkeiten.

C. J. Woodward (1) macht die Tomlinson'schen (2) Cohäsionsfiguren in durch Zeichnung erläuterter Weise für Vorlesungen auf einem Schirm sichtbar. Im Anschluſs hieran führt C. Tomlinson (3) einige für die sichere Erzeugung solcher Figuren zu beobachtenden Bedingungen auf.

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Amaury und Descamps (4) haben nach dem von Ihnen in Gemeinschaft mit Jamin früher (5) beschriebenen Verfahren folgende Zusammendrückungscoëfficienten für den Druck von 1 Atmosphäre aus Versuchen abgeleitet, bei denen der Druck von 1 bis 10 Atmosphären schwankte :

Destillirtes Wasser	bei 15°	0,0000457
Alkohol	„ 0	0,0000835
„	„ 15	0,0000911
Aether	„ 0	0,000109
„	„ 14	0,000128
Schwefelkohlenstoff	„ 14	0,0000635
Quecksilber . . .	„ 15	0,00000187

Chlorkaliumlösung : auf 1000 Wasser	0	Chlorkalium	0,0000457
„ „ „ „	50	„	0,0000419
„ „ „ „	100	„	0,0000388
„ „ „ „	150	„	0,0000356
„ „ „ „	200	„	0,0000318
„ „ „ „	250	„	0,0000332
„ „ „ „	300	„	0,0000306.

Mit Ausnahme des für Quecksilber gefundenen Coëfficienten stimmen diejenigen für die Flüssigkeiten von bedeutend gröſserer Zusammendrückbarkeit mit den Zahlen von Grassi (6) überein. Amaury und Descamps haben ferner die Zusammendrückung für Wasser, Alkohol und Aether bei sehr schwachen, das Spannungsmaximum dieser Flüssigkeiten nur um 1cm übersteigenden Drucken

(1) Chem. News XIX, 21. — (2) Jahresber. f. 1864, 4. — (3) Chem. News XIX, 45. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1564; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 164. — (5) Jahresber. f. 1868, 9. — (6) Jahresber. f. 1850, 85.

genau gemessen, aber keine Aenderung des Werths des Zusammendrückungscoëfficienten erkannt.

Specifische Gewichte und Contraction der Verbindungen des Alkohols mit Wasser.

D. Mendelejeff (1) hat umfassende Untersuchungen ausgeführt über spec. Gew. und Contraction der Mischungen des Alkohols mit Wasser. Derselbe spricht eingangs die Vermuthung aus, dafs das atomistische Grundgesetz auch für die unbestimmten Verbindungen einige Geltung habe und hat durch Seine Untersuchung erfahren wollen, ob die noch nicht streng bewiesene Ansicht von dem Zusammenfallen des Maximums der Contraction mit Atomenverhältnissen richtig sei, in welchem Falle diese Gesetzmäfsigkeit zur Grundlage dienen könnte für die Auffindung der Gesetze, nach welchen die unbestimmten chemischen Verbindungen stattfinden. Mendelejeff theilt Seine Abhandlung in fünf Abschnitte. Der erste handelt von der Contraction der Mischungen und den darüber existirenden Beobachtungen; der zweite von der Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten und giebt zugleich die Beschreibung und Zeichnung des angewandten Apparats nebst der Bestimmung der Constanten desselben, und erörtert, in welcher Weise die auf Wasser bei der gröfsten Dichte bezogenen Beobachtungen corrigirt wurden in Bezug auf die Ausdehnung des Glases, die Ungenauigkeit der Thermometer, die Veränderungen des Volums der Flüssigkeit, die Höhe des Meniscus, die Ungenauigkeit der Wage und der Gewichte und auf den luftleeren Raum. Der dritte Abschnitt handelt von der Darstellung des absoluten Alkohols, der vierte von dem Maximum der Contraction bei Mischungen von Alkohol und Wasser und liefert das Ergebnifs, man dürfe annehmen, dafs für Temperaturen von 0° bis 30° das Maximum der Contraction der Formel $\mathrm{C_2H_6O} + 3\,\mathrm{H_2O}$ entspreche. Der fünfte Abschnitt handelt von der Veränderung der spec. Gew. bei Mischungen von Wasser und Alkohol und stellt zugleich

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 103 bis 141, 230 bis 279.

den Gehalt des normalen Alkohols von Gilpin fest für Benutzung von Dessen umfangreichen Beobachtungen. Trotz aller Versuche gelang es Mendelejeff eben so wenig wie Seinen Vorgängern, das Gesetz für die Veränderung der spec. Gew. mit dem Procentgehalt an Alkohol zu finden. Aus den Beobachtungen hat Mendelejeff folgende spec. Gew. abgeleitet :

Specifische Gewichte und Contraction der Verbindungen des Alkohols mit Wasser.

Gewichtsproc. absoluten Alkohols	Specifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 4° = 100000			
	bei 0°	bei 10°	bei 20°	bei 30°
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	97115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096

Pyknometer.

W. F. Gintl (1) benutzt als Pyknometer ein kleines möglichst leichtes cylindrisches Glasgefäfs mit ebenem Boden, dessen Mündung verschliefsbar ist durch ein gut aufgeschliffenes rundes undurchbohrtes Glasplättchen, das aufgedrückt wird mittelst einer Schraube an einer das Pyknometer umfassenden, einem Steigbügel nicht unähnlichen Vorrichtung aus vergoldetem Messingblech. Letztere

(1) Polyt. J. CXCIV, 42; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 122; Zeitschr. Chem. 1870, 92.

wird mitgewogen und bezweckt möglichste Vermeidung jedweder Temperaturerhöhung, z. B. beim Reinigen des Gefäßes von anhängender Flüssigkeit, und sicheren Verschluß (1).

Aräometer nach Beaumé.

Baudin (2) hat in Hinsicht auf das Beaumé'sche Aräometer bei wiederholten Bestimmungen das absolute spec. Gew. einer Lösung von 15 Th. reinem gut getrocknetem Chlornatrium in 85 Th. destillirtem Wasser bei 15° gefunden zu 1,111. Nach Demselben hat Francoeur gefunden 1,109; Soubeiran 1,116; Gerlach 1,114; Coulier 1,110725; die Arbeit des Letzteren könne als die vollständigste Untersuchung über diesen Gegenstand betrachtet werden. Baudin hat gemäß der Zahl 1,111 die Beaumé'sche Scale hergestellt und giebt folgende vergleichende Zusammenstellung :

Grade Beaumé	Dichte Francoeur	Dichte Baudin	Dichte Soubeiran
0	1000	1000,0	1000
5	1034	1034,4	1036
10	1070	1071,3	1075
15	1109	1111,0	1116
20	1151	1153,8	1161
25	1196	1200,0	1210
30	1245	1249,9	1262
35	1299	1304,2	1320
40	1357	1363,5	1383
45	1420	1428,4	1453
50	1490	1500,0	1530
55	1567	1578,9	1615
60	1652	1666,6	1711
65	1747	1764,6	1819
70	1853	1875,0	1942

(1) Bei der äußerst geringen Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten ist der Verschluß nur insofern sicher, als wirklich keine Temperaturerhöhung eintritt. Ferner unterschätzt Gintl nach Seinen einleitenden Bemerkungen offenbar die Genauigkeit und Bequemlichkeit bei Anwendung von Pyknometern, wo die Größe des Volums durch Auffüllen bis zu einer Marke bestimmt wird. *A. N.* — (2) Compt. rend. LXVIII, 932.

Spec. Gewicht von Flüssigkeiten und festen Körpern.

J. G. Macvicar (1) stellt theoretische Betrachtungen über das spec. Gew. von Flüssigkeiten und festen Körpern an, wonach Er a priori das spec. Gew. des Schwefels und der genau gekannten Verbindungen desselben mit Wasserstoff und Sauerstoff ableitet.

Atomvolume von Flüssigkeiten und Elementen.

F. W. Clarke (2) nennt den Quotienten des Gewichts eines gegebenen Volums einer Flüssigkeit bei 0° durch das Gewicht eines gleichen Volums ihres Dampfes bei 0° das Dampfvolum der Flüssigkeit, indem derselbe die Zahl der bei 0° von der Volumeinheit der Flüssigkeit gebildeten Dampfvolume ausdrücke. Wenn auch nur wenige Flüssigkeiten bei 0° Dampf bildeten und deshalb diese Dampfvolume eingebildete Gröſsen seien, so führe trotzdem die Vergleichung derselben zu „auſserordentlich interessanten Ergebnissen.“ Wir können dem nicht beipflichten, weil wir einestheils in der die Erkenntniſs trübenden und feinere Unterschiede verwischenden Verschleierung längst erkannter Beziehungen einen Fortschritt nicht zu erblicken vermögen und anderentheils entschieden dagegen Einspruch erheben müssen, aus den in angedeuteter Weise erzielten Aehnlichkeiten — deren eigentliche Bedeutung Clarke selbst nicht mehr zu erkennen scheint und auf welche wir hier nicht näher eingehen können — weit tragende Schlüsse zu ziehen, wie dieſs Clarke für die Atomvolume der Elemente thut, deren von Kopp gegebene der Erfahrung entsprechende Werthe Clarke durch die seinigen auf unsicheren Umwegen erlangten zu ersetzen vorschlägt, ganz abgesehen davon, daſs es Clarke nicht darauf ankommt für letztere Mittelwerthe von Zahlen zu nehmen, die mitunter um 35 pC. von einander abstehen.

Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln.

Berthelot und Jungfleisch (3) haben Untersuchungen über die Theilung eines Körpers zwischen zwei Lösungs-

(1) Chem. News XX, 61. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 180, 308; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 292, 359; Bull. soc. chim. [2] XIII, 222. — (3) Compt. rend. LXIX, 338; Instit. 1869, 273; Vierteljahrsschr.

Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln.

mitteln ausgeführt, im Allgemeinen in der Art, dafs der betreffende Körper in einer der beiden Flüssigkeiten gelöst, dann ein bestimmtes Volum des andern Lösungsmittels hinzugesetzt und das Ganze anhaltend stark geschüttelt wurde, wobei die Gefäfse mit Hülfe eines Wasserbades auf einer constanten Temperatur erhalten wurden. Von Zeit zu Zeit wurde die Menge des in einer Flüssigkeit enthaltenen Körpers. bestimmt, bis constante Ergebnisse erhalten wurden, was manchmal 1 bis 2 Stunden dauerte, worauf die in jeder Flüssigkeit gelöste Menge des Körpers bestimmt wurde. Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, von denen er sich in jedem für sich lösen kann, so theilt er sich immer zwischen den beiden Lösungsmitteln nach einem einfachen Verhältnifs, wie grofs auch immer seine Löslichkeit in einem der Lösungsmittel und der Ueberschufs des Volums dieses Lösungsmittels sein mag. Die von einem gleichen Volum der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem constanten Verhältnifs, welches Berthelot und Jungfleisch als *Theilungscoëfficient* bezeichnen. Derselbe ist unabhängig von dem relativen Volum der beiden Lösungsmittel, aber abhängig von der Concentration und Temperatur.

Einflufs der Temperatur :

	Gewicht der Bernsteinsäure in 10cc der wässerigen Lösung	Gewicht der Bernsteinsäure in 10cc der ätherischen Lösung	Theilungscoëfficient
Bei 15°	0,376	0,060	6,2
„ 0	0,376	0,078	4,9
„ 15	0,106	0,019	5,5
„ 0	0,098	0,019	5,0

pr. Pharm. XIX, 258 aus J. pharm. [4] X, 161; Bull. soc. chim. [2] XIII, 303; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 556; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 555.

Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln.

Einflufs der Concentration :

Bernsteinsäure, Wasser und Aether, bei 15°

in Wasser (p)	in Aether	Theilungscoëfficient c
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0
0,236	0,041	5,7
0,121	0,022	5,4
0,070	0,013	5,2
0,024	"	5,2

$$c = 5{,}1 + 3\ p.$$

Benzoësäure, Wasser und Aether, bei 10°.

Gewicht der Benzoësäure in 10^{cc} der wässer. Lösung	ätherischen Lösung	Theilungscoëfficient
0,00304 (p)	0,277	1 : 91
0,00258	0,227	1 : 88
0,00150	0,119	1 : 80
0,00110	0,078	1 : 71

$$\frac{1}{c} = 63 + 100\ p.$$

Oxalsäure, Wasser und Aether, gegen 11°.

wässer. Lös. (p)	äther. Lös.	Theilungscoëfficient c
0,473	0,052	9,0
0,436	0,046	9,5
0,304	0,031	9,8
0,203	0,0205	9,9

$$c = 10{,}5 - 3{,}3\ p.$$

Aepfelsäure, Wasser und Aether, gegen 18°.

Gewicht der Aepfelsäure in 10^{cc} der wässerigen Lösung (p)	Theilungscoëfficient c
4,1	26
2,2	36
1,0	40
0,35	47

$$c = 49 - 5{,}6\ p.$$

Weinsäure, Wasser und Aether, gegen 20°.

p =	5,26	2,60	1,00	0,4
c =	91	96	120	130.

Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln.

Essigsäure, Wasser und Aether, gegen 18°.

p =	2,0	1,0	0,8	0,1
c =	1,2	1,4	1,8	2,3.

Das Studium der Aepfelsäure, Weinsäure und Essigsäure zeigt, dafs der Coëfficient bei sehr leicht löslichen Körpern rascher mit der Concentration sich ändert, als bei weniger löslichen. Diese Verschiedenheit rührt daher, dafs concentrirte Lösungen von Weinsäure oder Essigsäure den Aether in anderem Verhältnifs auflösen als verdünnte Lösungen und deshalb die wirklichen Lösungsmittel nicht vergleichbar sind. — Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden nur wenn sie concentrirt sind von Aether in merklicher Menge gelöst, sind ihre wässerigen Lösungen verdünnt, so sind die von Aether aufgenommenen Mengen nicht mehr genau bestimmbar.

Ammoniak, Aether und Wasser, gegen 17°.

p =	0,71	0,52	0,27
c =	83	100	135.

Brom, Wasser und Schwefelkohlenstoff.

p in 10^{cc} Wasser	p' in 10^{cc} CS_2	c
0,176	10,2	1 : 58
0,030	2,46	1 : 82
0,020	1,55	1 : 78
0,0011	0,09	1 : 80

Jod, Wasser und Schwefelkohlenstoff, bei 18°.

p in 10^{cc} Wasser	p' in 10^{cc} CS_2	c
0,0041	1,74	1 : 420
0,0032	1,29	1 : 400
0,0016	0,66	1 : 410
0,0010	0,41	1 : 410
0,00017	0,076	1 : 440

Nach Berthelot (1) erklärt sich die Unabhängigkeit des Theilungscoëfficienten von den relativen Volumen der beiden, zwei verschiedene Schichten bildenden Lösungs-

(1) Compt. rend. LXIX, 404; J. pharm. [4] XI, 97; Bull. soc. chim. [2] XIII, 307.

Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln.

mittel dadurch, dafs das an der Berührungsfläche nothwendig eintretende Gleichgewicht durch Zusatz eines beliebigen Volums derselben Flüssigkeit von demselben Gehalt an gelöster Substanz nicht gestört werden kann. Nach Anstellung einiger theoretischen Betrachtungen über die Aenderung des Theilungscoëfficienten mit der Concentration weist Berthelot an mitgetheilten Beispielen nach, dafs der Theilungscoëfficient selbst für sehr concentrirte und mit einem Ueberschufs des zu lösenden Körpers dargestellte Flüssigkeiten nicht zusammenfällt mit dem Verhältnifs der Löslichkeiten in beiden Lösungsmitteln. Dafs diefs nicht der Fall sein kann lehrt eine Betrachtung des Verhaltens concentrirter Lösungen solcher Körper, welche bei begrenzter Löslichkeit in dem einen Lösungsmittel sich mit dem anderen in jedem Verhältnifs mischen. So ist z. B. für die Lösung von Brom in Wasser und Schwefelkohlenstoff das Verhältnifs der gesondert betrachteten Löslichkeiten unendlich, während der Theilungscoëfficient endlich bleibt. Nachdem Berthelot noch auf einige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung organischer Säuren und dem Theilungscoëfficient aufmerksam gemacht hat, stellt Derselbe schliefslich den Satz auf, dafs zwei gleichzeitig vorhandene Körper sich zwischen zwei Lösungsmitteln gerade so theilen wie wenn jeder allein wirke. Berthelot giebt an, dafs Er dieses Gesetz bewahrheitet gefunden habe bei der Einwirkung von Wasser und Aether auf verschiedene Mischungen von Essigsäure und Weinsäure, von Essigsäure und Oxalsäure, von Oxalsäure und Weinsäure; es entspreche dasselbe dem Löslichkeitsgesetz gemischter Gase.

Zustand der Salze in ihren Lösungen.

Berthelot und L. de Saint Martin (1) haben mit Hülfe der oben S. 45 beschriebenen Methode Untersuchun-

(1) Compt. rend. LXIX, 464; Bull. soc. chim. [2] XIII, 311; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 638; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 557.

Zustand der Salze in ihren Lösungen.

gen angestellt über den wirklichen Zustand der gelösten sauren Salze und die Theilung einer Basis zwischen verschiedenen Säuren. Kennt man nämlich die Gesetze, nach welchen ein Körper sich zwischen zwei Lösungsmitteln theilt, so läfst sich hieraus zurückschliefsen auf die Existenz und die Menge eines Körpers in einer gegebenen Flüssigkeit, z. B. in einer wässerigen Lösung. Die von einbasischen Säuren gebildeten sauren Salze existiren nicht in Lösungen. Einer Lösung von Natriumdiacetat entzieht Aether einen Theil der Essigsäure, ohne das alkalische Acetat oder Diacetat. Aufserdem ist der Theilungscoëfficient genau derselbe wie bei einer Essigsäurelösung von demselben Titer. Dieselben Ereignisse lieferte das Kaliumdibenzoat. Die von einer zweibasischen Säure gebildeten sauren Salze sind zum Theil unzersetzt, zum Theil zersetzt in Lösung. Untersucht wurden Lösungen der Dioxalate von Kalium und Ammonium, des Kaliumditartrates und hauptsächlich der Disuccinate von Kalium und Ammonium, welch letztere Salze löslicher in Wasser sind als die vorhergehenden und eine in Aether löslichere Säure enthalten. Alle diese Salze sind eben so unlöslich in Aether als die entsprechenden neutralen Salze. Die zersetzte Menge wächst langsam und continuirlich mit der Verdünnung. Sie ändert sich ebenfalls continuirlich mit dem Verhältnifs zwischen neutralem Salz und überschüssiger Säure in der Art, dafs die Beständigkeit des sauren Salzes zunimmt durch die Gegenwart sowohl überschüssigen neutralen Salzes als auch überschüssiger freier Säure, und zwar ist in letzterem Falle die Zunahme der Beständigkeit eine raschere. Um die Theilung der Säuren zwischen derselben Base zu ermitteln, wurde zu der wässerigen Lösung eines neutralen Salzes einer Säure, welche von Aether in beträchtlicher Menge ihrer wässerigen Lösung entzogen wird, eine andere Säure gesetzt, deren Theilungscoëfficient sehr verschieden von dem der ersteren Säure ist. Hierauf wurde mit Aether geschüttelt und der Endzustand der beiden Füssigkeiten

Zustand der Salze in ihren Lösungen.

bestimmt. Gleichzeitig wurden in derselben Weise zwei andere Flüssigkeiten von demselben Säuretiter behandelt, von denen aber jede nur eine der beiden Säuren enthielt. Die gelösten essigsauren Alkalien wurden ganz oder merklich zersetzt von Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und selbst von Weinsäure. Ammoniak trennte nicht die gelösten Verbindungen von Natron oder Kali mit Essigsäure und Oxalsäure. Dagegen zersetzt die Oxalsäure einen Theil des gelösten Chlornatriums.

Constitution des Natriumsulfats in Lösung.

Ch. Tomlinson (1) wurde durch die Untersuchung der aus verschieden concentrirten Lösungen von Natriumsulfat unter verschiedenen Umständen sich ausscheidenden Krystalle in Seiner Ansicht bestärkt, dafs das Salz mit 10 Atomen Wasser beim Uebergang in Lösung sämmtliches Krystallwasser an das Lösungsmittel abgebe.

Einflufs der Temperatur auf die Löslichkeit der Salze in Wasser.

A. E. Nordenskjöld (2) stellt insbesondere für diejenigen Salze, welche schon bei einer niedrigeren Temperatur wasserfrei auskrystallisiren, und solche, welche, soweit man urtheilen könne, innerhalb der betrachteten Temperaturgrenzen die gleiche Menge Krystallwasser enthalten, Folgendes als allgemeines Gesetz auf : Die Veränderung, welche eine veränderte Temperatur in der Fähigkeit des Wassers ein Salz aufzulösen bewirkt, ist fast ganz umgekehrt proportional der zuvor aufgelösten Salzmenge S, und in Folge dessen sind die Auflösungscurven der Salze fast genau logarithmische krumme Linien von der Formel $\text{Log}\, S = a + bt$. Wird in diese Formel eine neue Constante eingeführt, indem man setzt $\text{Log}\, S = a + bt + ct^2$, so erhält man Zahlen, welche wenigstens zwischen 0^0 und 100^0 vollständig mit den Beobachtungen übereinstimmen. Diejenigen Salze, deren theils von Ihm theils von Gay-Lussac und G. Lindström für verschiedene Tempera-

(1) Chem. News XX, 277. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 309; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 479.

turen beobachtete Löslichkeiten mit den berechneten verglichen wurden, sind: salpetersaures Natron, salpetersaures Kali, salpetersaurer Baryt, chlorsaures Kali, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorbaryum.

Löslichkeit von Jod in Wasser und wässerigem Jodkalium.

L. Dossios und W. Weith (1) fanden, dafs völlig gereinigtes Wasser von chlorfreiem Jod nach heftigem Schütteln und eintägigem Stehenlassen bei 6,3° durchschnittlich 0,01519173^gr in 1000^cc aufgenommen hatte (Gay-Lussac fand 0,01428), und dafs die allmälige Erhöhung des Jodgehalts bei längerem Stehenlassen mit überschüssigem Jod durch die Bildung von Jodwasserstoff bedingt ist. Bezüglich der Löslichkeit von chlor- und bromfreiem Jod in wässerigen Lösungen von reinem Jodkalium bei 7° bis 7,3° wurden die in nachfolgender Tabelle verzeichneten Ergebnisse erhalten:

Spec. Gewicht bei 7,9°	Procente	
	Jodkalium	Jod
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2293	12,643	12,060

Ferner wurde nachgewiesen, dafs beim Zusammentreffen von Bleiacetat mit Jodlösungen zunächst das Jodkalium unter Bildung von Jodblei zersetzt wird. Dem Jod wird das Lösungsmittel entzogen und es scheidet sich gleichzeitig

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 379 aus Naturf. Ges. zu Zürich, 1868, 258; J. pharm. [4] XI, 94.

mit dem Jodblei ab. Dafs die Niederschläge annähernd dasselbe Verhältnifs zwischen Metall und Jod zeigen müssen wie die Lösung, aus der sie entstanden, versteht sich bei der geringen Löslichkeit des Jods von selbst. Lösungsmittel entziehen den Niederschlägen nach und nach das Jod. Damit ist die Meinung Piffard's (1) widerlegt, dafs mehrfach Jodkalium in Lösung sei.

Löslichkeit von Salzen in Lösungen anderer Körper.

Von A. H. Pearson (2) liegt eine annäherungsweise Bestimmung der Löslichkeit von salpetersaurem Baryt, Chlorbaryum, überchlorsaurem und chlorsaurem Kali in verschiedenen Lösungen anderer Körper vor :

Lösungsmittel	bei gewöhnlicher Temperatur				bei 100°	
	Zahl der CC., erforderlich um zu lösen 1gr :					
	$Ba(N\Theta_3)_2$	$BaCl_2$	$KCl\Theta_4$	$KCl\Theta_3$	$Ba(N\Theta_3)_2$	$KCl\Theta_4$
Wasser	13,33	4,00	22,0	29,50	4,67	4,00
Ammoniak (stark) [1]	14,67	5,00	29,6	35,50	5,67	—
„ (schwach) [2]	16,50	5,33	30,4	39,00	—	—
Salpetersäure (verd.) [3]	unlösl.	—	22,4	30,50	—	5,00
Salzsäure (verd.) [4] . .	28,00	5,33	30,4	33,00	—	—
Essigsäure [5]	29,00	8,00	45,2	48,00	—	—
Salmiak [6]	13,67	6,00	25,6	31,50	4,67	6,00
Salpeters. Ammoniak [7]	24,00	—	16,0	18,00	—	4,00
Essigs. Ammoniak [7] .	17,33	6,00	24,4	34,00	4,33	6,00
Essigs. Natron [8] . .	14,67	6,67	25,6	32,50	5,33	7,00
Essigs. Kupfer [9] . .	17,33	6,33	29,2	31,50	6,00	7,00
Rohrzucker [6] . . .	—	—	27,2	33,50	—	—
Traubenzucker [6] . .	18,67	5,67	36,8	36,50	—	—

[1]) Gewöhnliches wässeriges Ammoniak. — [2]) Mischung von 1 Vol. starkem Ammoniak mit 3 Vol. Wasser. — [3]) 1 Vol. concentrirte Säure (39° Beaumé) und 5 Vol. Wasser. — [4]) 1 Vol. gewöhnliche concentrirte Säure und 4 Vol. Wasser. — [5]) 1 Vol. käufliche Säure und 1 Vol. Wasser. — [6]) 1 Th. gelöst in 10 Th. Wasser. — [7]) Schwaches Ammoniak neutralisirt mit Essigsäure von der angegebenen Stärke. — [8]) Käufliche Essigsäure mit kohlens. Natron neutralisirt und mit 4 Vol. Wasser verdünnt. — [9]) Bereitet nach den Angaben von Stolba (Zeitschr. anal. Chem. II, 390).

Erhitzen von Salzlösungen auf ihren Siedepunkt vermittels Wasserdampfs.

P. Spence (3) machte die Beobachtung, dafs sich durch Einleiten von Wasserdampf von 100° eine bei etwa

(1) Jahresber. f. 1861, 140. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 662. — (3) Chem. News XX, 255; Dingl. polyt. J. CXCV, 203.

Erhitzen von Salzlösungen auf ihren Siedepunkt vermittels Wasserdampfs.

121° siedende Lösung von salpetersaurem Natron auf 121,1° erhitzen liefs und dafs eben so die Endtemperaturen von freie Säure enthaltenden Salzlösungen, welche für technische Zwecke dargestellt waren, genau im Verhältnifs zu ihrem specifischen Gewichte standen und keine Beziehung zu der Temperatur des eingeleiteten Dampfes hatten, welche niemals 100° übersteigt. Da nun mit dem spec. Gewicht der sauren Lösungen der Siedepunkt sich erhöhe, so werde, welchen Siedepunkt eine wässerige Salzlösung auch haben möge, dieselbe durch Dampf von 100° ganz oder nahezu auf ihren Siedepunkt erhitzt werden.

Uebersättigung, Ueberschmelzung und Lösung.

Dubrunfaut (1) hält es für sehr wahrscheinlich, dafs alle löslichen krystallisirbaren oder amorphen Körper in Lösung einen molecularen Zustand annehmen, der verschieden ist von demjenigen, welchen sie in fester Form besitzen. Diese Modification, wie sie sich in der Uebersättigung und dem doppelten Rotationsvermögen der Glycose zeige, würde nur vorübergehend und an den besonderen Zustand der Körper in Lösung vielleicht auch an die Eigenschaften der Lösungsmittel gebunden sein; dieselbe würde aufhören mit dem Verschwinden der besonderen Ursachen oder Kräfte, welche sie hervorgebracht haben. So bewahre die krystallisirte Glycose ihre moleculare Constitution mit dem krystallinischen Zustand, welches auch ihre chemische Constitution sei, $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{12}H_{14}O_{14}$; aber sobald der Krystall in den flüssigen Zustand übergehe, sei es durch Schmelzung, sei es durch Lösung in irgend einem Lösungsmittel, ändere sich die durch das Rotationsvermögen sich kundgebende moleculare Constitution und werde erst bei der Rückkehr in den festen Zustand wieder angenommen. Auf diese Weise liefsen sich alle bekannten Erscheinungen der Uebersättigung und

(1) Compt. rend. LXVIII, 916, 1218; J. pharm. [4] X, 340; Chem. News XX, 241; Instit. 1869, 133, 178; Bull. soc. chim. [2] XII, 126.

Ueberschmelzung begreifen und erklären durch Aenderungen der physikalischen und chemischen Constitution beim Lösen oder Schmelzen unter dem Einflufs der Wärme und somit der Temperatur. Vor Allem komme hier der krystallinische und amorphe Zustand in Betracht. Es sei nicht mehr zulässig, Uebersättigung und Ueberschmelzung durch die Trägheit der materiellen Molecüle zu erklären.

Uebersättigung, Ueberschmelzung und Lösung.

F. Margueritte (1) weist darauf hin, dafs die Hypothesen von Dubrunfaut in Widerspruch stehen mit der Erfahrung, indem krystallisirbarer Zucker in verdünntem Alkohol eine übersättigte Lösung bilden könne und trotzdem dessen optische Eigenschaften unberührt blieben.

Uebersättigung.

Lecoq de Boisbaudran (2) macht mit Bezugnahme auf die beiden Aufsätze von Dubrunfaut Bemerkungen hinsichtlich der Uebersättigung und Lösung. Er ist u. A. der Meinung, dafs die Löslichkeit aller Modificationen einer Substanz (und besonders auch des Natriumsulfats) in gleicher Weise normal sei. Dieselbe bestimme sich durch die Menge, welche das Lösungsmittel unter bestimmten physikalischen Bedingungen (Temperatur, Druck u. s. w.) bei Gegenwart eines Ueberschusses des Körpers, und dieses allein, aufnehme. Indem Dubrunfaut die Hypothese verlasse, nach welcher Derselbe ein mit 7 Aeq. Wasser gelöstes Natriumsulfat voraussetzte, stelle Derselbe jetzt dessen Constitution durch das wasserfreie Salz dar. Die gegen die ausschliefsliche Gegenwart eines Salzes mit 7 Aeq. Wasser erhobenen Einwände behielten aber ihre volle Geltung, wenn man das wasserfreie Salz die gleiche Rolle spielen lasse.

Uebersättigung und Lösung.

Fr. Rüdorff (3) hat die Temperaturerniedrigung ermittelt, welche durch Auflösen einiger Salze in Wasser

Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salzen.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1329; J. pharm. [4] X, 353. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1052 u. 1329; Instit. 1869, 234; J. pharm. [4] X, 258 u. 426; Bull. soc. chim. [2] XII, 33. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869,

Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salzen.

herbeigeführt wird. Da sich bei einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Salzmenge in Wasser löst, so wird man das Maximum der Temperaturerniedrigung dann erreichen, wenn man Salz und Wasser in dem Verhältnifs zusammenbringt, in welchem sie eine bei der zu erzielenden niedrigen Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Jede dieses Verhältnifs überschreitende Menge von Wasser oder Salz wird man unnützer Weise mit abkühlen müssen und daher das Maximum der Temperaturerniedrigung nicht erreichen. Die Zufuhr von Wärme während des Auflösens ist um so geringer, in je kürzerer Zeit die Bildung einer gesättigten Lösung erfolgt. Durch möglichst feine Zertheilung des Salzes, Umrühren des Gemisches und einen das Löslichkeitsverhältnifs um wenige Gramme überschreitenden Ueberschufs von Salz wird man am sichersten zum Ziele gelangen. Ein geringer Ueberschufs von Salz wirkt weniger merklich auf das Endresultat ein, als wenn man längere Zeit zur völligen Lösung des Salzes gebraucht. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs das höchst fein pulverisirte Salz und die erforderliche Menge Wasser in dünnwandigen Bechergläsern 12 bis 18 Stunden in einem Zimmer von möglichst constanter Temperatur neben einander aufgestellt wurden. Die Mischung geschah durch Zugiefsen des Wassers zum Salz und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer. Das Maximum der Temperaturerniedrigung erfolgte in höchstens 1 Minute. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuchsresultate sind die Mittel aus mehreren Versuchen, welche um höchstens 0,2° von einander abweichen.

68; Pogg. Ann. CXXXVI, 276; Dingl. pol. J. CXCIV, 57; Zeitschr. Chem. 1869, 346; Chem. Centr. 1869, 222; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XII, 228; Ann. chim. phys. [4] XVII, 480; N. Arch. ph. nat. XXXV, 37.

Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salzen.

	Löslich in 100 Wasser	Gemicht mit 100 Wasser	Die Temperatur sinkt		
			von	bis	um
Alaun, kryst.	10	14	+10,8°	+ 9,4°	1,4°
Chlornatrium	35,8	36	12,6	10,1	2,5
Schwefels. Kali	9,9	12	14,7	11,7	3,0
Phosphors. Natron, kryst.	9,0	14	10,8	7,1	3,7
Schwefels. Ammon . . .	72,3	75	13,2	6,8	6,4
Schwefels. Natron, kryst.	16,8	20	12,5	5,7	6,8
Schwefels. Magnesia, kryst.	80	85	11,1	3,1	8,0
Kohlens. Natron, kryst.	30	40	10,7	1,6	9,1
Salpeters. Kali	15,5	16	13,2	3,0	10,2
Chlorkalium	28,6	30	13,2	0,6	12,6
Kohlens. Ammon . . .	25	30	15,3	3,2	12,1
Essigs. Natron, kryst. . .	80	85	10,7	— 4,7	15,4
Chlorammonium	28,2	30	13,3	— 5,1	18,4
Salpeters Natron . . .	69	75	13,2	— 5,3	18,5
Unterschwefligs. Natron, kr.	98	110	10,7	— 8,0	18,7
Jodkalium	120	140	10,8	—11,7	22,5
Chlorcalcium, kryst. . .	200	250	10,8	—12,4	23,2
Salpeters. Ammon . . .	55	60	13,6	—13,6	27,2
Schwefelcyanammonium .	105	133	13,2	—18,0	31,2
Schwefelcyankalium . .	130	150	10,8	—23,7	34,5

Die absoluten Mengen der angewandten Substanzen betrugen zwischen 250 bis 500gr Wasser mit der entsprechenden Salzmenge. Bei kleineren Mengen ist der Einfluſs des Mischgefäſses ein merklicher. Bei Salzen von einer mit der Temperatur bedeutend steigenden Löslichkeit wird man bei einer anderen als der oben angegebenen Anfangstemperatur auch eine andere Abkühlung beobachten. So sank die Temperatur beim Auflösen der entsprechenden Menge Salpeter in Wasser von 23,0° auf 10,2°, also um 12,8°, während bei 13,2° die Temperaturerniedrigung nur 10,2° betrug. Die durch Auflösung eines Salzes in Wasser zu erzielende Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der betreffenden Salzlösung herabgehen. Es sank die Temperatur beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Salpeter von 0° auf — 2,7°; Soda kryst. von 0° auf — 2,0°; salpeters. Ammon von 0° auf — 16,7°; diese Endtemperaturen sind die Ge-

Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salzen.

frierpunkte (1) der gesättigten Lösungen der betreffenden Salze. Bei Angabe der in der ersten Columne obiger Tabelle enthaltenen Löslichkeitsverhältnisse ist Rüdorff den von Mulder (2) angegebenen Zahlen gefolgt. Nur für Rhodankalium und Rhodanammonium wurde durch besondere Versuche die Löslichkeit festgestellt : 100 Thl. Wasser lösten bei 0° 177,2 Thl. und bei 20° 217,0 Thl. Schwefelcyankalium; bei 0° 122,1 Thl. und bei 20° 162,2 Thl. Schwefelcyanammonium; woraus die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen durch Interpolation abgeleitet wurden.

Erstarrungspunkt flüssiger Mischungen.

Carl Schultz (3) kommt durch Untersuchungen über den Erstarrungspunkt der Bestandtheile flüssiger Mischungen zu folgenden Ergebnissen : Mischungen von Flüssigkeiten, welche vollkommen mit einander mischbar sind, wie z. B. Essigsäure und Wasser, haben einen einzigen festen Erstarrungspunkt; bei einem bestimmten Temperaturminimum werde irgend ein Gemisch beider vollständig fest, und ein Gemisch von bestimmter Zusammensetzung habe diese Temperatur als constanten Erstarrungspunkt (4). Gemische von Flüssigkeiten, welche bei derselben Temperatur in begrenzten Verhältnissen mit einander mischbar sind, haben im Allgemeinen zwei feste Erstarrungspunkte; ein Gemisch beider Flüssigkeiten könne bei der Abkühlung an zwei Punkten eine constante Temperatur annehmen. So zeigte eine wässerige Lösung von Phenylsäure einen stationären Erstarrungspunkt bei — 1,7° und habe noch einen zweiten bei viel niedrigerer Temperatur. Mit alkoholfreiem Aether gesättigtes Wasser werde bei — 2° fest, während sich wasserhaltiger Aether ausscheide; aus wasserhaltigem Aether erhalte man nach Fourcroy und

(1) Vgl. Rüdorff, Jahresber. f. 1864, 95. — (2) In der im Jahresber. f. 1864, 92 erwähnten Schrift. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 247. — (4) Dem widersprechen neuere eingehende Untersuchungen von Fr. Rüdorff (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 391) über das Erstarren der Essigsäure von verschiedenem Wassergehalt. *A. N.*

Vauquelain erst bei — 32° eine Ausscheidung. Indessen bleibe für Mischungen, deren Verhältnifs unterhalb einer gewissen Grenze ist, nur der eine stationäre Erstarrungspunkt bestehen.

Gefrierpunkt des Wassers aus wässerigen Gasauflösungen.

Carl Schultz (1) zeigt an Beispielen, dafs aufgelöste Gase den Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit erniedrigen. Reines Wasser, welches ein kleines Stückchen reines Eis enthält, gefriere in einem Gefäfs, welches mit Eis und lufthaltigem Wasser umgeben ist. Definire man die Temperatur 0° als den Schmelzpunkt des reinen Wassers unter einem Druck von 760mm Quecksilber, so könne der Nullpunkt der Thermometer nach der gewöhnlichen Bestimmung in schmelzendem Eise zwischen 0° und — $^1/_{t0}$° liegen. Die Aenderung des Schmelzpunktes des Wassers durch absorbirten Wasserstoff sei noch geringer. Die Aenderung des Schmelzpunktes scheine proportional der absorbirten Gasmenge zu sein. Wenn man bei der Regelation die Neubildung von Eis aus Wasser annehme, so müsse die Einwirkung der Luft auf den Schmelzpunkt des Eises bei dem Procefs der Regelation von Bedeutung sein. Reines Eis könne nur in reinem Wasser die Temperatur 0° bewahren; beim langsamen Thauen an der Luft oder in lufthaltendem Wasser sei seine Temperatur niedriger; eine Schicht von reinem Wasser oder von Wasser, welches nicht mit Luft gesättigt ist, könne also zwischen 2 Stücken von solchem Eis gefrieren. Diese Bedingung sei wohl in vielen Fällen als erfüllt anzunehmen.

Regelation des Eises.

Indem L. Pfaundler (2) bezüglich der zuerst von Faraday beobachteten Erscheinung, dafs sich berührende Eisstücke bei einer Temperatur von 0° und darüber zu-

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 252; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXVIII, 471; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 448 — (2) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 201; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXIX, 69; in kurz. Ausz. Instit. 1869, 152.

Regelation des Eises.

sammenfrieren können, auf die Arbeiten von Tyndall, James und William Thomson und Helmholtz, insbesondere auf die in der „Revue de Cours scientifiques par Mrs. Yung et Alglave, 3me année, p. 433—452" enthaltene Uebersetzung der von Helmholtz und Tyndall geführten Discussion hinweist (1), stellt Derselbe es als Zweck Seiner Abhandlung hin, auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie, insbesondere der von Clausius (2) gegebenen Theorie des flüssigen und festen Aggregatzustandes zu zeigen, dafs eine Regelation des Eises auch dann eintreten könne, wenn die Stücke sich nicht drücken, ja sogar wenn sie sich nicht einmal berühren. Ein Stück Eis, welches rings von Wasser von der Temperatur 0° umgeben ist, bleibe nur deshalb von unverändertem Gewicht, weil es in gleichen Zeiten eben so viele Eismolecüle an die Flüssigkeit abgebe, als es aus dieser wieder aufnehme; daraus folge aber keineswegs, dafs es seine Gestalt nicht ändern könne. Pfaundler hat betreffende Versuche angestellt, aus welchen zugleich hervorgehe, dafs eine Druckdifferenz zwar den Eintritt der Regelation sehr befördern könne, nicht aber als einzige Ursache derselben angesehen werden dürfe. Eine der Regelation des Eises analoge und auf derselben Ursache beruhende Erscheinung beobachte man, wenn ein krystallinischer Körper längere Zeit bei constanter Temperatur in seiner gesättigten Mutterlauge verweile (3); so z. B. verwandele sich ein in gesättigter Alaunlösung befindliches Alaunpulver nach und nach vollständig in gröfsere Alaunkrystalle, welche den Rest des Pulvers zusammenkitten. Hierfür böten, wie

(1) Denselben Gegenstand betreffende Untersuchungen finden sich auch erwähnt Jahresber. f. 1858, 68; f. 1859, 67; f. 1860, 61; f. 1861, 104. — (2) Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 39. — (3) Vgl. die schon von Dossios in der im Jahresber. f. 1867, 92 erwähnten Abhandlung bezüglich der Theorie der Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten entwickelten Anschauungen.

Pfaundler durch eine ungefähre Schätzung zeigt, die geringen unvermeidlichen Temperaturschwankungen, welche abwechsend zu Lösung und Krystallisirung kleiner Mengen Anlafs geben, keinen genügenden Erklärungsgrund.

Specifische Gewichte wässeriger Lösungen.

G. Th. Gerlach (1) hat die Ergebnisse der in verschiedenen Journalen und Zeitschriften veröffentlichten einzelnen Untersuchungen über die specifischen Gewichte wässeriger Lösungen gesammelt und nach einer gemeinsamen Betrachtungsweise zusammengestellt.

Endosmose.

Georges (2) theilt einige Beobachtungen mit, welche bestätigen, dafs die endosmotischen Erscheinungen von der Beschaffenheit der Scheidewände, von der Dichte und Concentration und von der Temperatur abhängig sind.

Sieden von Flüssigkeiten.

C. Tomlinson (3) giebt geschichtliche Bemerkungen über einige das Sieden von Flüssigkeiten betreffende Erscheinungen.

Siedepunkte der Schwefelsäurehydrate.

L. Hämmerle (4) hat auf Anregung Pfaundler's die Siedepunkte der Schwefelsäure in ihren den verschiedenen Hydraten entsprechenden Concentrationen bei wechselndem Druck untersucht, wobei die Thermometerkugel in die Flüssigkeit selbst eintauchte. Die Beobachtungsresultate sind in Tabellen mitgetheilt und graphisch dargestellt, ferner die Constanten der Interpolationsformeln abgeleitet und die mittelst derselben gefundenen Werthe aufgeführt und zur Anfertigung von Siedepunktscurven benutzt worden. Beim Anblick der letzteren gelangt man unmittelbar zu nachstehenden Folgerungen. 1) Das Dalton'sche Gesetz ist ungültig für die Schwefelsäurehydrate. 2) Es nähert sich der Gültigkeit bei steigendem Druck. 3) Die Siedepunktsdifferenzen der verschiedenen Hydrate bei gleichem Druck nehmen mit dem Wassergehalte sehr

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 245 bis 297. — (2) Compt. rend. LXVIII, 836. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 161. — (4) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 862.

rasch ab. Es läfst sich aber kein einfacher Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Concentration erkennen.

Siedeverzüge. G. Krebs (1) hat einen zweiten (2) Aufsatz über Siedeverzüge veröffentlicht. Nach Ihm wird Wasser in hohem Grade luftfrei, wenn man in eine gröfsere Kochflasche starken Weingeist und darauf etwa die dreifache Menge Wasser giefst und das Gemenge bis auf eine kleine Quantität einkocht. Es erhebt sich dann der Siedepunkt oft bis auf 107°, und wenn man in der Kochflasche vorher Schwefelsäure erhitzt und dann mit destillirtem Wasser ausgespült hat, wohl bis 109°. In einer 3 bis 4^{dm} hohen, im Oelbad erhitzten Glasröhre kocht solches Wasser unter heftigem Stofsen. Giefst man auf das Wasser etwas Oel, so beginnt allerdings (3) das Sieden oft schon bei 104°, allmälig aber steigt der Siedepunkt immer mehr, oft über 120° und das Stofsen wird immer heftiger. Dampft man ein Gemenge von Wasser und Weingeist ein bis die Temperatur auf 105° bis 107° gestiegen ist, nimmt dann die Flamme weg, wartet bis das Wasser nicht mehr aufwallt und streut nun Sand hinein, so fängt es wieder zu kochen an und kocht oft ziemlich lange fort. Dasselbe thut, wenn auch in viel geringerem Mafse, gewöhnliches destillirtes Wasser. Dampft man ein Gemenge von Wasser und Weingeist in einer mit Schwefelsäure ausgespülten Retorte grofsentheils ein, verbindet dann den nach oben stehenden Retortenhals durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit einer Luftpumpe, nachdem das Wasser bis 60° erkaltet ist, so kann man auspumpen so weit man will, ohne dafs das Sieden eintritt, während gewöhnliches Wasser, welches einfach bis 60° erhitzt worden ist, bei 5 Zoll Barometerstand kocht. Krebs beschreibt näher ein Verfahren, nach

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 144; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXIV, 270; Instit. 1869, 416; in kurz. Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 478. — (2) Bezüglich des ersten siehe Jahresber. f. 1868, 11. — (3) Vgl. Magnus, Pogg. Ann. 1836, XXXVIII.

welchem er sich Wasserhämmer darstellte, die im Oelbad bei geschlossener Spitze erhitzt erst bei 180 bis 200° das permanente Sieden eintreten liefsen, vorausgesetzt, dafs sie nicht explodirten. Wurden dieselben dann etwas abkühlen gelassen, und nach Abbrechen der Spitze wiederum in das auf 150° abgekühlte Oelbad gehängt und letzteres erhitzt, so konnte nicht selten die Temperatur fast auf 200° steigen, ohne dafs irgend eine Dampfblase sich entwickelte. Das Wasser verdunstete dabei rasch bis auf den letzten Tropfen. Es scheine also, als ob völlig luftfreies Wasser, wie Grove (1) vermuthe, nicht in's Sieden gebracht werden könne. Will man einen Wasserhammer sicher zum Explodiren bringen, so darf man ihn nicht zu lange bei geschlossener Spitze erhitzen. Man erhitzt bis 100°, bricht die Spitze ab und erhitzt weiter. Dann erfolgt das explodive Sieden meist ohne vorgängige Blasenbildung zwischen 150 und 170°. Schliefslich bespricht Krebs noch eine durch Abbildung versinnlichte Vorrichtung, mit welcher, wie Schmitt in Prag bemerke, Nauck in Riga einen Versuch gemacht habe, welcher die Möglichkeit einer Explosion durch spontane Dampfbildung nachweise. Zwei Kochflaschen sind durch eine Glasröhre verbunden, welche am unteren Ende des Gummistopfens der ersteren beginnend bis beinahe auf den Boden der zweiten reicht. Von dieser aus geht eine zweite etwa 3 Fufs lange Röhre vertical abwärts. In der ersten Kochflasche wird Wasser gekocht bis der Dampf am Ende der zweiten Röhre hervorkommt und dieses dann in ein Gefäfs mit ausgekochtem Quecksilber gesenkt. Durch Wegnahme der Flamme unter der ersten Kochflasche kann das in Folge von Dampfcondensation im Apparat einige Zeit fortdauernde Kochen aufhören und so ein Siedeverzug entstehen, der dann bei weiterem Abkühlen der zweiten Flasche, mitunter schon

Siedeverzüge.

(1) Jahresber. f. 1863, 57.

Siedeverzüge. durch die umgebende Luft oder durch Eiswasser, Veranlassung zu heftigem Aufkochen und Zertrümmerung des Apparats giebt. Krebs' Versuche zeigen, dafs wenn Explosion eintrete, stets ein beträchtlicher Siedeverzug zu Grunde liege. In einem dritten Aufsatz beschreibt Krebs (1), nachdem Er an die Beobachtungen von Donny (2) und die noch früheren von Henson sowie an diejenigen von Dufour (3) erinnert hat, weitere Versuche über durch Siedeverzüge verursachte Explosionen, welche Er mit der eben erwähnten Vorrichtung und mit ebenfalls durch Abbildung versinnlichten Modificationen derselben angestellt hat. Derselbe fügt die Bemerkung hinzu, dafs heftiges Aufkochen und explosives Sieden zwei sehr deutlich von einander verschiedene Dinge seien. Selbst das dünnwandigste Kölbchen springe nicht, wenn das Wasser in dicken Blasen aufkoche und noch so gewaltige Wellen schlage. Das explosive Sieden dagegen erfolge äufserlich viel ruhiger und so schnell, dafs man es kaum beobachten könne. Krebs hält es durch diese Versuche für festgestellt, dafs durch allmälige Druckverminderung, wie sie ja beim Abkühlen der Dampfkessel, wenn sie zeitweilig in Ruhe gestellt werden, stattfinden, leicht hohe Siedeverzüge und in Folge dessen Explosionen und zwar ohne alle weitere Zuthat entstehen können.

Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen. H. Schröder (4) (Mannheim) hat Untersuchungen mitgetheilt über die Bedingungen, von welchen die Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen aus Flüssigkeiten abhängig ist, und über die bei ihrer Bildung wirksamen Kräfte. Als allgemeines Resultat Seiner Untersuchungen schickt Derselbe voraus, dafs die Bedingungen der Ent-

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 489; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVI, 348; Instit. 1869, 416; Chem. Centr. 1870, 94; in kurz. Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 477. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 9. — (3) Jahresber. f. 1865, 31; f. 1864, 71. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 76; im kurz. Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 502.

wicklung von Gasblasen und Dampfblasen völlig analoge seien und dafs die Entwicklung von Gasblasen überhaupt nur stattfinde: 1) in Folge chemischer Action, oder 2) aus übersättigten Gaslösungen; die Entwicklung von Dampfblasen aber nur 3) aus kochend heifsen Flüssigkeiten da, wo diese mit einem Gas in Berührung stehen, oder wenn sie gasfrei sind, nur aus überhitzten Flüssigkeiten. Schröder bemerkt, dafs der gröfsere Theil Seiner Versuche bereits beendet gewesen sei, ehe Ihm die Arbeiten von Gernez (1) und Tomlinson (2) bekannt werden konnten. Als bis jetzt nirgends erwähnt hebt Schröder die Wirkung der Reibung hervor. In sehr hoch übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten gebe jede auch sehr schwache Reibung Anlafs zur ersten Bildung von Luft- oder Dampfblasen, und es gebe zufolge Seiner bisherigen Erfahrungen keine übersättigte und keine überhitzte Flüssigkeit, in welcher nicht bei hinreichend gesteigerter Temperatur durch Reiben der erhitzten Bodenfläche mit einem harten Körper Gas- oder Dampfentwicklung hervorzubringen wäre. Die Reibung wirke unter sonst gleichen Umständen um so energischer, je härter die geriebenen Körper seien; so z. B. gab in gewöhnlichem Wein Reiben der erwärmten Bodenfläche des Glases mit einem Stahldraht (Stricknadel) bei 75° viel schönere Blasenlinien als Reiben mit einem etwa gleich dicken Kupferdraht. Die Reibung sei wirksamer in Glasgefäfsen als in Metallgefäfsen. An den durch kräftige Reibung erzeugten sichtbaren Furchen entstehen die Blasenlinien nur einmal nachdem der Strich geführt ist und erneuern sich nicht wenn sie abgerissen sind.

Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen.

Zur Beseitigung des Stofsens siedender Flüssigkeiten ist das von Pellogio (3) angegebene Mittel nach Versuchen von G. Hager (4) unzureichend, indem beim Ko-

Verhütung des Stofsens siedender Flüssigkeiten.

(1) Jahresber. f. 1866, 55. — (2) Jahresber. f. 1867, 91. — (3) Jahresber. f. 1867, 63. — (4) Pharmaceut. Centralhalle IX, 105; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 61.

Verhütung des Stofsens siedender Flüssigkeiten.

chen nach kurzer Zeit wie unter gewöhnlichen Umständen Stofsen eintritt. E. Winkelhofer (1) empfiehlt deshalb die Anwendung eines electrischen Stromes, welcher durch Zersetzung der Flüssigkeit eine Gasentwicklung hervorruft, wodurch das Sieden ganz regelmäfsig und ohne Unterbrechung vor sich geht. Derselbe bediente sich zweier Drähte, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit von Kupfer oder von Platin; beide waren an ihrem einen Ende zu einem 2^{cm} langen Häkchen umgebogen, welches am Ambofs ausgeplättet wurde; der zweite Draht wurde behufs isolirter Einführung beider in ein schwaches Glasrohr gebracht und dieses derart mit schwachem Platin- oder Kupferdraht an dem ersten unverrückbar befestigt, dafs die glatten Enden der Drähte einander ganz nahe gegenüber und parallel standen. Diese Vorrichtung wurde in die Flüssigkeit so eingesenkt, dafs die glatten Häkchen dem Boden des Gefäfses recht nahe kamen, während die anderen Enden aufserhalb des Gefäfses liegen und mit den Leitungsdrähten einer galvanischen Kette verbunden werden, als welch' letztere in den meisten Fällen ein Bunsen-sches Element gewöhnlicher Gröfse ausreicht. Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Flüssigkeiten: Methylalkohol (durch Salmiak leitend gemacht, mit Kupferdrähten), alkoholische Lösung von Eisenvitriol, in der durch Einwirkung von Luft sich basisches Oxydsalz ausgeschieden hatte, alkoholische Kalilauge, Schwefelsäure (mit Platindrähten), Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure mit einer geringen Menge von schwefelsaurem Bleioxyd versetzt und ein Gemisch einer verdünnten wässerigen Lösung von Schwefelammonium mit überschüssiger Salzsäure. Nichtleitende Flüssigkeiten sind durch zweckmäfsige Mittel leitend zu machen. Da aber hierdurch die Brauchbarkeit

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 194; Dingl. pol. J. CXCIII, 30; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. IX, 247.

Verhütung des Stofsens siedender Flüssigkeiten

des sonst zweckentsprechenden Verfahrens beschränkt wird, so beseitigt H. Müller (1) das Stofsen siedender Flüssigkeiten, wo die Einführung irgend einer fremdartigen Substanz in die zu destillirende Flüssigkeit nicht erwünscht ist, dadurch, dafs Er in den Kork des Retortentubulus eine zu einem langen Capillarrohr ausgezogene Glasröhre einsetzt, so dafs dieselbe auf dem Boden des Gefäfses fest aufsitzt. Das obere Ende der Glasröhre ist mittels eines Kautschukrohres mit einem Kohlensäure- oder Wasserstoff-Entwickler oder mit einem mit Luft gefüllten Gasometer verbunden, so dafs während des Destillationsprocesses eines von diesen Gasen in einem langsamen aber ununterbrochenen Strome durch die Flüssigkeit hindurchstreicht. Für gewöhnliche Zwecke hat es Müller indefs zweckdienlicher gefunden, in die zu destillirende Flüssigkeit ein kleines Stückchen Natriumamalgam oder, falls dieselbe sauer ist, ein Stückchen Natriumzinn zu bringen, deren Wirkung von einer während des Destillationsprocesses stattfindenden, zwar schwachen aber ununterbrochenen, Entwicklung von Wasserstoffgas herrührt. So destillirten über 400^{gr} Methylalkohol ruhig, ohne dafs die Wirksamkeit eines Stückchens Natriumzinn von 0,060^{gr} erschöpft wurde.

Verdampfung unter niederem Druck.

A. B. Prescott (2) beschreibt einen einfachen Apparat zur raschen Verdampfung von Flüssigkeiten bei begrenzter Temperatur, zwischen 120 und 150°. Das übrigens nicht neue Verfahren beruht darauf, dafs in einem luftdicht verschliefsbaren Destillationsapparat, nach Austreibung der Luft durch eine geeignete Dampfentwicklung, der Grad der Verdünnung wächst mit der Raschheit der Condensation des erzeugten Dampfes.

(1) Chem. News XX, 53; Dingl. pol. J. CXCIV, 40; Pharm. J. Trans. [2] XI, 151; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. IX, 248; Arch. Pharm. [2] CXLIII, 59. — (2) Chem. News XX, 222.

Erhitzen größerer Mengen von Flüssigkeit über ihren Siedepunkt.

Mit Hinweis auf die Nothwendigkeit, vielfach in geschlossenen Gefäſsen zu operiren und gröſsere Mengen von Flüssigkeit über ihren Siedepunkt zu erhitzen, beschreibt A. Oppenheim (1) unter Beigabe einer Zeichnung die seit Jahren in französischen Laboratorien und besonders in demjenigen von Wurtz gebräuchliche Anwendung von birnförmigen Kolben („Matras"), deren langer Hals zu einer Spitze ausgezogen wird. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daſs derartige Vorrichtungen seither auch von deutschen Chemikern vielfach angewandt wurden, unter Beobachtung der von Oppenheim erwähnten Vorsichtsmaſsregeln, soweit dieſs die vorhandenen Einrichtungen gestatten, wenn man auch hier und da in Ermangelung von eisernen Rouleaux einen Schirm vorgestellt oder es riskirt haben mag, ein Loch in die Wand geschlagen zu bekommen. Wenigstens darf Referent von sich sagen, daſs Er für die angedeuteten Zwecke seit Langem birnförmige langhalsige Vorlagen unbewuſst als „Matrasse" benutzt hat und daher wohl auch künftig die letzteren nicht von Hrn. Baudet, Rue St. André des Arts in Paris, beziehen wird.

Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten.

F. G. Fleury (2) empfiehlt zur genauen Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten die Anwendung von metastatischen Thermometern und deren nachherige Vergleichung mit Musterthermometern.

Einfluſs der Temperatur auf die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz.

Amagat (3) hat Untersuchungen ausgeführt über den Einfluſs der Temperatur auf die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz. Dieselben gehen von folgender Betrachtung aus : Bei derselben Temperatur t entspreche dem Volum V eines Gases der Druck p und dem Volum V_1 der Druck p_1; nach Erwärmung auf T entspreche dem Anfangsvolum V der Druck P, welcher gröſser ist als p,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 55. — (2) Compt. rend. LXIX, 545; J. pharm. [4] X, 244. — (3) Compt. rend. LXVIII, 1170; N. Arch. ph. nat. XXXV, 169.

und dem Volum V_1 der Druck P_1. Wenn die Abweichung nur von dem Volum abhinge, so wäre dann

Einflufs der Temperatur auf die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz.

$$\frac{pV}{p_1V_1} = \frac{PV}{P_1V_1} \text{ d. h. } \frac{p}{p_1} = \frac{P}{P_1}.$$

Die für die nachfolgend benannten Gase angestellten Versuche ergaben nachstehende Mittelwerthe :

Name der Gase	Zahl der Versuche	t	$\frac{p}{p_1}$	T	$\frac{P}{P_1}$	Unterschied
Schweflige Säure	3	14°	0,50838	98°	0,50277	0,00561
Ammoniak . .	2	13°	0,50731	98°	0,50402	0,00329
Kohlensäure . .	3	13°	0,50981	98°	0,50771	0,00210

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die Abweichung nicht allein vom Volum, sondern auch von der Temperatur abhängt. Amagat erklärt diefs dadurch, dafs bei der unter höherer Temperatur gröfseren lebendigen Kraft der Molecüle der Verlust in Folge der Stöfse verhältnifsmäfsig kleiner sei als die Zunahme des Drucks auf die Wände in Folge der Zunahme der lebendigen Kraft, selbst wenn bei der gröfseren Geschwindigkeit die Molecularstöfse häufiger seien. Weiter hat Amagat für mehrere Gase den Werth des Verhältnisses $\frac{pv}{p_1v_1}$ bei verschiedenen Temperaturen unter denselben Volumen und nahezu gleichen Anfangs- und End-Drucken bestimmt :

Name der Gase	Temperatur	Anfangsdruck	$\frac{pv}{p_1v_1}$
Schweflige Säure	15,3°	69,153ᶜ	1,0188
	98,5	91,528	1,0078
	98,4	69,255	1,0057
" "	15,5	69,221	1,0182
	97,8	69,283	1,0051
Ammoniak	7,7	70,580	1,0125
	98,0	70,500	1,0048

Einflufs der Temperatur auf die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz.

Name der Gase	Temperatur	Anfangsdruck	$\frac{pv}{p_1 v_1}$
Ammoniak	6,1°	70,219	1,0129
	98,5	92,382	1,0062
	98,4	70,354	1,0051
Kohlensäure	8,5	71,537	1,0061
	98,1	71,053	1,0026
	"	"	"
"	9,0	72,055	1,0064
	98,4	72,100	1,0021
Luft	7,2	72,560	1,0010
	98,4	72,512	1,0001
	"	"	"
"	97,5	71,458	0,9998
	"	"	"

Bei diesen verschiedenen Versuchen hat sich Amagat nicht bemüht, die ursprünglichen Volume ganz genau auf die Hälfte zu bringen. Es gilt diefs besonders für die Kohlensäure, weshalb wahrscheinlich die für gewöhnliche Temperatur gefundene Zahl etwas geringer ist als die von Regnault (Jahresber. f. 1863, 89) gegebene.

Aus vorstehender Tabelle folgt: dafs gegen 100° die schweflige Säure und das Ammoniak wenig von dem Mariotte'schen Gesetze abweichen, wenn auch mehr als die Luft bei gewöhnlicher Temperatur; dafs bei 100° die Kohlensäure sehr wenig abweicht, in Uebereinstimmung mit Regnault's Arbeit über die Dichte dieses Gases; dafs gegen 100° die Luft als genau dem Mariotte'schen Gesetze folgend betrachtet werden kann (1). — P. Blaserna (2) macht darauf aufmerksam, dafs die Versuchsergebnisse Amagat's übereinstimmen mit den von Ihm (3)

(1) Von der ursprünglich beabsichtigten Untersuchung auch des Cyans hat Amagat Abstand genommen, nachdem Er sich überzeugt hatte, dafs dieses Gas gegen 100° in merklicher, mit dem Druck zunehmender Menge von Quecksilber absorbirt wird. — (2) Compt. rend. LXIX, 132. — (3) Jahresber. f. 1865, 41.

für die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure und der Luft unter Zugrundelegung von Beobachtungen Regnault's berechneten Werthen.

Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetz.

Dubrunfaut (1) ist der Meinung, daſs die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen Gesetz in dem unvermeidlichen, mit der Löslichkeit der Gase in Wasser nach Dubrunfaut zunehmenden Wassergehalt derselben ihren Grund hätten.

Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz.

H. Herwig (2) hat Untersuchungen ausgeführt über die bei den Dämpfen stattfindende Beziehung zwischen dem Druck P, dem Volum V und der absoluten Temperatur (a + t), welche Beziehung für vollkommene Gase ausgedrückt ist durch die Gleichung $\frac{PV}{a + t}$ = const. Nach einer Ueberschau des bis jetzt vorliegenden mangelhaften Beobachtungsmaterials beschreibt Herwig eingehend den von Prof. Wüllner angegebenen, im Original abgebildeten Apparat, welcher eine gleichzeitige Variirung von Druck, Volum und Temperatur der Dämpfe gestattete. Eine getheilte, mit Quecksilber gefüllte Röhre, in welche die zu verdampfende Flüssigkeit in Sprengkügelchen abgewogen eingebracht wurde, stand an ihrem unteren offenen Ende in geeigneter Verbindung mit einem weiteren, aber nach oben sich verengenden Rohr, welches als Behälter für das aus der getheilten, vom Dampf erfüllten Röhre austretende Quecksilber diente und am ausgezogenen Ende durch Vermittelung eines T förmigen Glasrohrs einerseits mit einer Luftpumpe andererseits mit einem Manometer communicirte. Das getheilte Rohr und der Behälter befanden sich in einem Wasserbade von Kupfer, dessen beide Hauptseiten Spiegelglasscheiben trugen, um die beiden Röhren in ihrem

(1) Compt. rend. LXVIII, 1262; Instit. 1869, 195. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 19, 592; im Ausz. und theilweise Phil. Mag. [4] XXXVIII, 284; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 440.

Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz.

ganzen Umfang der Beobachtung sichtbar zu machen. Der ganze Apparat war vollkommen luftdicht. Die Beobachtungen gewährten eine solche Genauigkeit, daſs höchstens Spannungsfehler von 0,6^{mm} und Volumfehler von 0,3^{cc} anzunehmen sind, die nur in sehr vereinzelten Fällen wirklich erreicht wurden. Es wurde nach Sprengung des mit Flüssigkeit gefüllten Kügelchens jedesmal bei constanter Temperatur Druck und Volum bestimmt von der Sättigung des Dampfes an bis zu dem Punkt, wo er für diese Temperatur dem Mariotte'schen Gesetze folgt, was sich durch Constantwerden der vorher wachsenden Producte pv zeigt, und in dieser Weise wurden verschiedene Temperaturen der Untersuchung unterzogen. War eine constante Temperatur vorhanden, so wurde ein möglichst groſses Volum des Dampfes hergestellt und von da aus durch allmäliges Einlassen von Luft in den Zwischentheil des Apparats zu kleineren Volumen übergegangen, und um den Zustand des Dampfes sicher stationär werden zu lassen, nach längerer Pause die Messung von Druck und Volum vorgenommen. In Tabellen sind die zu den überschriebenen Temperaturen gehörigen Werthe der Volume v in cc. und der Spannungen p in mm. Quecksilber angegeben unter Beifügung der Producte pv.

Zunächst wurde der *Alkoholdampf* untersucht. Um eine chemische Einwirkung des Lichts zu vermeiden, war die dem Fenster zugekehrte Seite des Bades mit gelbem Glas versehen. Die dem Mittelwerth der constanten pv für jede Temperatur entsprechenden Dichten sind zwar sämmtlich zu klein, indem die gefundenen Zahlen einem nicht ganz wasserfreien Alkohol angehören, aber sie sind constant, was ein gleichzeitiges Eintreten des Gay-Lussac'schen Gesetzes mit dem Mariotte'schen bedeutet. Eine weitere Vergleichung der in den Colonnen pv stehenden Zahlen, welche die Gröſse der Abweichung des Dampfes von dem Mariotte'schen Gesetz für verschiedene Temperaturen in ihrem Verlaufe sehen lassen, giebt zu erkennen,

dafs die Abweichung in der jedesmaligen Nähe der Condensation mit steigender Temperatur gröfser wird (1). Herwig zeigt ferner, dafs wenn man für rein gesättigten Dampf, der also eben den letzten Tropfen Flüssigkeit in sich aufgenommen hat, Volumen und Druck durch v_1 und p_1 bezeichnet, während V und P die entsprechenden Gröfsen bedeuten für einen Zustand des Dampfs, wo er für die bestimmte Temperatur bereits dem Mariotte'schen Gesetze folgt, die Beziehung besteht $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{,}0595 \sqrt{a + t}$, wenigstens für die untersuchten Temperaturen. Für den Verlauf der Producte pv, die zwischen $p_1 v_1$ und PV liegen, konnte Herwig keine bestimmte Form finden, der als einem wirklichen Gesetze dieselben unterworfen wären. Ebenso sucht man bis jetzt vergebens nach dem theoretischen Ausdruck für die Spannungscurve der gesättigten Dämpfe.

Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz.

Für den *Chloroformdampf* stimmen ebenfalls die constanten Dampfdichten bei den verschiedenen Temperaturen unter sich genügend überein, weichen jedoch von der theoretischen 4,138 beträchtlich ab. Auch für das Chloroform schliefst sich die Annahme $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{,}0595 \sqrt{a + t}$ den Beobachtungen an. Danach würde also für Alkohol und Chloroform dieselbe aus $0{,}0595 \sqrt{a + t} = 1$ sich berechnende Temperatur 9,5° bestehen, wo die Dämpfe beider Flüssigkeiten, sobald sie sich aufserhalb der Flüssigkeit befinden, dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Die bei 9,5° sehr verschiedene Maximalspannung beider Dämpfe scheint keinen Einflufs auf die Lage dieser Temperatur zu haben.

(1) Dafs ein solches Verhalten für Wasserdampf wenigstens stattfinden müsse, spricht Clausius, Abhandl. über die mechan. Wärmeth. I, 71, aus, wie Herwig erwähnt, und findet seine experimentelle Bestätigung in den unten erwähnten Versuchen mit Wasserdampf.

Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz.

Auch der ganz rein dargestellte *Schwefelkohlenstoff* war während der Versuche durch gelbes Glas gegen das Licht geschützt. Die untereinander gut übereinstimmenden Dampfdichten weichen ebenfalls von der theoretischen ab. Auch für Schwefelkohlenstoff ergiebt sich wie für Alkohol und Chloroform die Beziehung $\frac{PV}{p_1 v_1} = c \sqrt{a+t}$ mit dem überall gleichen Werthe 0,0595 der Constanten c. Damit ist gleichzeitig die andere Beziehung nothwendig $p_1 v_1 = c_1 \sqrt{a+t}$, wo c_1 eine nur von der Dichte jedes Dampfes abhängige Constante bedeutet, nämlich $c_1 = \frac{PV}{0{,}0595 (a+t)}$. Zugleich folgt, daſs die Dichte des rein gesättigten Dampfes proportional ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

In gleicher Weise wurden auch *Aether-* und *Wasserdampf* untersucht und lieferten entsprechende Ergebnisse. Doch treten für beide Störungen ein, welche Herwig einer besonders starken Adhäsion an die Wandungen des Apparats zuschreibt.

Bei den fünf untersuchten Dämpfen scheint für die Temperaturgrenzen der Beobachtungen die Beziehung $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{,}0595 \sqrt{a+t}$ glütig zu sein. Diese Uebereinstimmung der Constanten 0,0595 für fünf durchaus verschiedene Dämpfe scheine mit nicht geringer Wahrscheinlichkeit eine allgemeine Gültigkeit beanspruchen zu dürfen, so daſs die Gröſse der Abweichung des rein gesättigten Dampfes vom Mariotte'schen Gesetz bei derselben Temperatur für alle Dämpfe gleich sein würde.

Bezüglich näherer Einzelheiten und anderweitiger Gesichtspunkte sowie der zahlreichen Tabellen sei auf das Original verwiesen.

Moleculargeschwindigkeit bei unvollkommenen Gasen.

P. Blaserna (1) hat die mittlere Geschwindigkeit der Molecularbewegung unvollkommener Gase berechnet.

(1) Compt. rend. LXIX, 134; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 326.

Moleculargeschwindigkeit bei unvollkommenen Gasen.

Setzt man voraus 1 klgrm Gas bei 0° und einem so schwachen Anfangsdruck p_0, daſs das Volum v_0 äuſserst groſs ist und mithin die Anziehungen gleich Null gesetzt werden können, und erhebt man den Druck auf p'_0 bei dem Volum v'_0, so ist $\frac{p_0 v_0}{p v'_0} = 1 + \Delta_p$, worin Δ_p die Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetz bei dem Druck p bezeichnet. Indem man die Temperatur bei constantem Druck auf t bringt und v'_0 zu v wird, hat man $\frac{v}{v'_0} = 1 + \alpha_p t$, worin α_p den Ausdehnungscoëfficient bei constantem Druck p zwischen 0° und t° bezeichnet. Setzt man

$$\frac{p_0 v_0 \alpha_0}{1+\Delta_p} = R_p,\ \frac{1}{\alpha_p} = a_p,$$

so hat man

$$pv = R_p(a_p + t), \qquad (1)$$

worin R_p und a_p mit dem Druck veränderlich sind. Sonach hat man für R_p folgende Werthe :

	p =	0ᵐ	0,76	1	5	10	15	20ᵐ
Luft	R_p =	29,222	29,325	29,347	29,672	30,007	30,265	30,446
Kohlensäure	R_p =	19,239	19,388	19,487	20,417	21,997	23,867	25,915.

Nun ist nach Clausius (1) $pv = \frac{u^2}{3g}$, worin g die Beschleunigung der Schwere und u die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung bezeichnet. Daher ist

$$u = \sqrt{3 R_p(a_p + t)}, \qquad (2)$$

welche Formel sich von der Clausius'schen für vollkommene Gase dadurch unterscheidet, daſs R_p und a_p nicht constant, sondern Functionen des Drucks oder Volums sind. Für Luft und Kohlensäure hat man die nöthigen Beob-

(1) Jahresber. für Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 86; Pogg. Ann. C, 353 ff.

Molecularge-schwindigkeit bei unvollkommenen Gasen.

achtungswerthe zur Berechnung folgender Geschwindigkeiten, in Metern für die Secunde :

Druck in Metern	Luft		Kohlensäure	
	t = 4,8°	t = 100°	t = 3,3°	t = 100°
0	485,1	566,9	393,3	459,7
0,76	484,4	566,9	392,1	459,2
1	484,8	566,9	391,8	459,0
5	483,8	566,9	385,0	456,4
10	482,8	566,9	374,5	452,8
15	482,0	566,9	362,9	449,4
20	481,4	566,9	350,4	446,2

Die für den Druck 0 gefundenen Geschwindigkeiten stellen den idealen Fall eines unendlich verdünnten, d. h. vollkommenen Gases dar, bei welchem die Anziehungen unendlich klein sind.

Interdiffusion des Schwefelwasserstoffs.

H. Hildebrandsson (1) hat Versuche angestellt über die Fortbewegung des Schwefelwasserstoffs durch verschiedene Gase (2). Ein mit Schwefelwasserstoff gefüllten Ballon wurde in Verbindung gesetzt mit einer von trockener Luft oder einem andern Gas erfüllten Röhre, in welcher ein Papierstreifen mit durch Bleilösung erzeugten Theilstrichen die Ausbreitung des Schwefelwasserstoffs anzeigte. Hildebrandsson zieht aus Seinen Versuchen folgende Schlüsse : Ein Gas verbreitet sich durch ein anderes mit derselben Geschwindigkeit nach allen Richtungen; 2) die Geschwindigkeit nimmt ab mit der Entfernung von der Oeffnung, so daſs die Zeit t und der durchlaufene Abstand x in der durch die parabolische Gleichung $x_2 = at$

(1) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 94 aus Actes de la Société royale des Sciences d'Upsal, série III, tome VI. — (2) Ueber die als Interdiffusion bezeichnete Fortbewegung der Gase in einander sind auch schon Beobachtungen gemacht worden von Graham, Jahresber. f. 1863, 22.

ausgedrückten Beziehung stehen; 3) der Coëfficient a wächst mit dem Durchmesser des Rohres und scheint demselben proportional zu sein; 4) der Coëfficient a ändert sich mit den verschiedenen im Rohr enthaltenen Gasen, er ist gröfser für ein weniger dichtes Gas und umgekehrt.

Dampfdichte des Phosphorpentachlorids.

Wurtz (1) hat nach einer Mittheilung an die société chimique eine Reihe von Dichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids ausgeführt bei sehr niederer Temperatur und mit wechselnden Luftvolumen nach der Methode von Dumas, und Zahlen gefunden, die sich der normalen Dichte 7,2 nähern. Verminderung des Drucks wirkt ebenso wie Erhöhung der Temperatur, nur schwächer dissociirend. Aus diesen Beobachtungen schliefst A. Horstmann (2), dafs der Dampf des Phosphorpentachlorids sich verhalte wie die Untersalpetersäure (3), dafs er nicht ein unvollkommenes Gas, sondern ein Dampf im Dissociationszustande sei (4), denn seine Dichte nehme zu mit abnehmender Temperatur und gleichzeitig vermindertem Druck, während in allen Fällen, wo die Veränderlichkeit der Dampfdichte mit Sicherheit auf einen unvollkommenen Gaszustand zurückgeführt werden könne, das abnorme Verhalten vermindert und zum Verschwinden gebracht werde durch Ermäfsigung des Druckes selbst, wenn gleichzeitig die Temperatur so weit erniedrigt werde als es die Dampfspannung zulasse.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 162. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 299. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 73. — (4) Von dieser Voraussetzung ausgehend hat Naumann (Ann. Chem. Pharm., 1867, Suppl. V, 348, vgl. auch Jahresber. f. 1867, 84) aus den für sechs verschiedene Temperaturen von Cahours (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 364) bestimmten Dampfdichten des Phosphorpentachlorids die zugehörigen Procente der Zersetzung berechnet, und es stehen die erhaltenen Zahlenwerthe in genügender Uebereinstimmung mit dem von Naumann (Ann. Chem. Pharm., 1867, Suppl. V, 365, vgl. auch Jahresber. f. 1868, 74) theoretisch erschlossenen Verlauf der Dissociation gasförmiger Körper.

Wärmebindung bei Ausdehnung der Gase.

V. Regnault (1) veröffentlicht im Auszug Ergebnisse von zahlreichen Untersuchungen über die bei Ausdehnung der Gase unter verschiedenen Umständen stattfindenden Wärmewirkungen. Da Regnault das baldige Erscheinen der ausführlichen Mittheilungen (2), auf welche derselbe mehrfach verweisen mufs, in Aussicht stellt, so verschieben wir bis dahin den näheren Bericht.

Ausdehnung der Gase.

J. Moutier (3) hat, unter der Voraussetzung, dafs die absolute specifische Wärme der Gase d. h. der nach Abzug der für innere und äufsere Arbeit verbrauchten Antheile der specifischen Wärme bleibende Rest der letzteren der Zahl der die Gase zusammensetzenden Atome proportional sei (4), die bei Ausdehnung der Gase unter dem Druck einer Atmosphäre für innere Arbeit verbrauchten Wärmemengen für Wasserstoff, Luft und Kohlensäure mit einander verglichen und gefunden, dafs dieselben von Wasserstoff zu Luft zu Kohlensäure wachsen. Fernere Betrachtungen Moutier's (5) über die Ausdehnung der Gase enthalten ebenfalls nichts Neues.

A. Cazin (6) hat weitere (7) Versuche über die Ausdehnung von Luft und Kohlensäure, für welche Er den Druck bis zu 9 Atmosphären steigerte, näher beschrieben und die Beobachtungsresultate mitgetheilt und besprochen.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

F. Rossetti (8) hat Seine (9) Versuche über die Ausdehnung zunächst des destillirten Wassers bis zu bedeutend weiteren Temperaturgrenzen ausgedehnt und zwar 43 Beobachtungen zwischen — 6° und + 100° angestellt.

(1) Compt. rend. LXIX, 780 bis 801; theilweise in N. Arch. ph. nat. XXXVI, 267. — (2) Im Recueil des Mémoires de l'Académie, t. XXXVII, nach einer in Compt. rend. LXIX, 749 befindlichen Bemerkung. — (3) Compt. rend. LXVIII, 95. — (4) Vgl. Buff sowie Clausius, Jahresber. f. 1860, 42; Naumann, Jahresber. f. 1867, 61; Horstmann sowie Budde, diesen Bericht S. 87. — (5) Compt. rend. LXIX, 1137. — (6) Compt. rend. LXIX, 400; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 322. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1864, 58. — (8) Ann. chim. phys. [4] XVII, 370; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. V, 258. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1867, 45.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

Nach einer Zusammenstellung der bezüglichen Ergebnisse von Kopp (1), 1847; Pierre (2), 1845—1852; Despretz (3), 1839; Hagen (4), 1855; Matthiessen (5), 1866; Rossetti 1866 und 1868 (6); Weidner (7), 1866; Kremers (8), 1861; stellt Rossetti Seine Resultate in einer Tabelle zusammen, welche die betreffenden Werthe zwischen — 10° und + 100° von Grad zu Grad giebt. Nachstehend ist dieselbe bis 31° vollständig und von da ab im Auszug wiedergegeben :

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 53. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 60. — (3) Jahresber. f. 1865, 23. — (4) Jahresber. f. 1856, 49. — (5) Jahresber. f. 1865, 22. — (6) Jahresber. f. 1868, 46. — (7) Jahresber. f. 1866, 101. — (8) Jahresber. f. 1861, 62.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

Dichten und Volume des Wassers.

d_t = Dichte bei t^0, $d_0 = 1$; D_t = Dichte bei t^0, $D_4 = 1$;
v_t = Volum bei t^0, $v_0 = 1$; V_t = Volum bei t_0, $V_4 = 1$.

t	d_t	v_t	D_t	V_t
— 10°	0,998274	1,001729	0,998145	1,001858
— 9	556	449	427	575
— 8	814	191	685	317
— 7	9040	0963	911	089
— 6	247	756	9118	0883
— 5	428	573	298	702
— 4	584	416	455	545
— 3	719	281	590	410
— 2	832	168	703	297
— 1	926	74	797	203
0	1,000000	1,000000	871	129
1	57	0,999943	928	72
2	98	902	969	31
3	120	880	991	9
4	129	871	1,000000	1,000000
5	119	881	0,999990	10
6	099	901	970	30
7	062	938	933	67
8	015	985	886	114
9	0,999953	1,000047	824	176
10	876	124	747	253
11	784	216	655	345
12	678	322	549	451
13	559	441	430	570
14	429	572	299	701
15	289	712	160	841
16	131	870	002	999
17	8970	1031	8841	1160
18	782	219	654	348
19	588	413	460	542
20	388	615	259	744
21	176	828	047	957
22	7953	2049	7826	2177
23	730	276	601	405
24	495	511	367	641
25	249	759	120	888
26	6994	3014	6866	3144
27	732	278	603	408
28	460	553	331	682
29	179	835	051	965
30	5894	4123	5765	4253
31	0,99560	1,00442	0,99547	1,00455
35	431	572	418	586
40	248	757	235	770
50	8833	1181	8820	1195
60	351	677	338	691
70	7807	2243	7794	2256
80	206	874	194	887
90	6568	3554	6556	3567
100	0,95878	1,04300	0,95865	1,04312

Für das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen erhielt **Rossetti** sehr gute Resultate von der Formel

$$V_t = 1 + A\,(t-4)^2 - B\,(t-4)^{2,6} + C\,(t-4)^3,$$

$$A = 0{,}00000837991, \quad B = 0{,}000000378702, \quad C = 0{,}0000000224329,$$

indem die Unterschiede der berechneten und der aus den Versuchen abgeleiteten Werthe sich auf die 6. Decimale in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums und für hohe Temperaturen sich auf die 5. Decimale erstrecken.

Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

Rossetti hat ferner hinsichtlich des Dichtigkeitsmaximums (1) acht Lösungen von Chlornatrium in destillirtem Wasser und zwei Proben von Seewasser aus dem adriatischen Meer untersucht und auch den Gefrierpunkt einer jeden dieser Lösungen bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse :

Lösungen von Chlornatrium :

Gewicht des aufgelösten Salzes für 100 p	Dichte bei 0° d_0	Dichtigkeitsmaximum d_T	Temperatur des Maximums T	Gefrierpunkt C	Erniedrigung d. Maximums A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
0	1,000000	1,000130	+ 4,00°	0,00°	— 0,00	—	—
0,5	1,003925	1,003988	+ 3,00	—0,32	— 1,00	—2,00	—0,64
1	1,007634	1,007666	+ 1,77	—0,65	— 2,23	—2,23	—0,65
2	1,015366	1,015367	— 0,58	—1,27	— 4,58	—2,29	—0,63
3	1,023530	1,023583	— 3,24	—1,90	— 7,24	—2,41	—0,63
4	1,030669	1,030890	— 5,63	—2,60	— 9,63	—2,41	—0,65
6	1,045975	1,046952	—11,07	—3,91	—15,07	—2,51	—0,65
7			—13,69	—4,60	—17,69	—2,53	—0,65
8		1,063102	—16,62	—5,12	—20,62	—2,58	—0,64
Wasser des adriatischen Meers vom Juni	1,0266987	1,026774	— 3,21	—1,90			
Wasser des adriatischen Meers vom November	1,0281413	1,0282614	— 3,90	—2,10			

(1) Vgl. **Neumann**, Jahresber. f. 1861, 59.

Ausdehnung des Quecksilbers und Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers.

J. Bosscha jr. (1) hat die Abhängigkeit der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers von der Temperatur durch eine Formel ausgedrückt, welche viel mehr den Beobachtungswerthen von Regnault entspricht als die von Letzterem selbst gegebene Formel. Derselbe hat ferner in gleicher Weise den Gang des Quecksilberthermometers mit demjenigen des Luftthermometers verglichen und kommt zu dem Ergebnifs, dafs die von Regnault zwischen 0° und 100° zu $^1/_{10000}$ eines Centigrads angeschlagene Abweichung in einem angeführten Beispiele das 300fache betrage und dafs zwei sorgfältig calibrirte Thermometer mit genau übereinstimmenden Eis- und Siedepunkten zwischen 0° und 100° Unterschiede von nahe $^1/_2$ Centigrad zeigen können, indem zwischen 0° und 100° Thermometer von gewöhnlichem Glas alle höher zeigen als das Luftthermometer, und die Thermometer von Krystallglas von Choisy-le-Roi niedriger, was Regnault entgangen sei, weil dessen Berechnungen eine hinreichende Annäherung nicht erlaubten. Daher seien alle durch Regnault für specifische und latente Wärmen erhaltenen Zahlenwerthe unsicher und seien zu ihrer nothwendigen Correction die angewandten Thermometer genau mit dem Luftthermometer zu vergleichen.

Regnault (2) läfst den Ausführungen von Bosscha eine eingehende Erwiderung folgen. Nachdem Er einer besseren Formel für die absolute Ausdehnung des Quecksilbers zugestimmt hat, erörtert Er den Gang von Thermometern aus verschiedenen Glassorten und erwähnt, dafs für die seit 20 Jahren von Ihm angewandten Thermometer aus gewöhnlichem, etwas Blei enthaltendem Glase die gröfste Abweichung von dem Luftthermometer bei 55° niemals $^1/_{10}$ Grad erreicht habe. Jedes Quecksilberthermo-

(1) Arch. néerl. IV, in zwei Abhandlungen; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. V, 276; im Ausz. Compt. rend. LXIX, 875; Dingl. pol. J. CXCV, 55. — (2) Compt. rend. LXIX, 879; im Ausz. Dingl. pol. J. CXCV, 58.

meter, das zu genauen Versuchen dienen solle, müsse zuvor mit dem Luftthermometer verglichen werden, und das habe Er immer gethan sowohl zwischen 0° und 100° als für höhere Temperaturen; die in den Mémoires de l'Académie t. XXVI veröffentlichten Tabellen sollten einzig und allein den Unterschied in dem Gange der Quecksilberthermometer zeigen, dieselben seien nur für Gewichtsthermometer anwendbar, für welche sie gemacht seien. Hierauf beschreibt Regnault, wie Er mit seinen Quecksilberthermometern verfährt, damit die Physiker danach beurtheilen, welcher Grad des Zutrauens in dieser Hinsicht in Seine Messungen zu setzen sei. Dieses einzig genaue Verfahren der Anfertigung und Vergleichung mit dem Luftthermometer habe Er stets angewandt und man finde die Beschreibung derselben schon in Seiner Arbeit über die specifische Wärme der Gase, bei welcher Er zum erstenmal nicht unmittelbar das Luftthermometer angewendet habe; Er könne daher behaupten, daſs in dieser Hinsicht Seine Versuchsergebnisse keiner Correction zu unterziehen seien.

Ausdehnung des Quecksilbers und Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers.

Bosscha (1) hält in einer Replik die Behauptung aufrecht, daſs Regnault den Abweichungen des Luft- und Quecksilberthermometers zwischen 0° und 100° nicht die verdiente Beachtung geschenkt habe, und bringt hierfür aus Regnault's Schriften Belege bei. Auf weitere Zweifel bezüglich calorimetrischer Untersuchungen Regnault's, die theilweise älter als 20 Jahre seien, werde hier nur verwiesen.

Wärmeausdehnung fester Körper.

H. Fizeau (2) theilt über die Ausdehnung fester Körper durch Wärme neue Beobachtungen mit, welche nach dem früher von Ihm (3) beschriebenen Verfahren an-

(1) Arch. néerland. IV, 461. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1125; Pogg. Ann. CXXXVIII, 26. — (3) Jahresber. f. 1865, 20. Bezüglich der bisherigen Versuchsergebnisse Fizeau's vgl. Jahresber. f. 1865, 21; 1866, 25; 1867, 43; 1868, 48.

Wärmeausdehnung fester Körper.

gestellt sind. In Bezug auf die Ausdehnungserscheinungen zerfallen die Körper in zwei verschiedene Kategorien : die eine enthält die Körper, welche im regulären System krystallisiren, die andere alle diejenigen, welche nach irgend einem anderen System krystallisiren. Ein Metall der ersten Kategorie kann geschmolzen und zu einem mehr oder weniger krystallinischen Zain ausgegossen werden, ohne dafs es aufhört in allen Richtungen eine und dieselbe Ausdehnung zu zeigen, so gut wie jeder seiner krystallinischen Bestandtheile. So verhalten sich Gold, Silber, Kupfer, Platin, Iridium, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium und einige andere Metalle, deren sehr constante Ausdehnungen nicht von einem Probestück zum anderen schwanken. Dem ist aber nicht so bei den Metallen der zweiten Kategorie, wie Zinn, Zink, Cadmium, Indium, Wismuth, Antimon, Tellur und mehreren anderen. Diese Metalle zeigen bekanntlich als einzelne Krystalle ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen, und wenn man sie zu Zainen ausgiefst, so sind diese aus verschieden gelagerten Krystallen gebildet, die jedoch fast immer in gröfserer Anzahl in gewissen Richtungen liegen. Daraus folgen ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen, ein Umstand, welcher die Abweichungen erklärt, welche verschiedene Probestücke desselben Metalls dieser Kategorie darbieten. Ist die Krystallisation ganz verworren und sind die Krystalle sehr klein, so wird zwar die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich und gleich der mittleren Ausdehnung, allein dieser Fall ist selten, und Fizeau gelangte bei diesen Metallen nur dann zu recht sicheren Resultaten, wenn er diese Art von Homogenität künstlich erzeugte durch Comprimiren des zuvor gepulverten oder fein zerfeilten Metalls. Solche Bestimmungen wurden ausgeführt namentlich für Zinn, Zink und Cadmium, welche sich dann wie ein zum regulären System gehöriges Metall verhielten. Die Temperaturgrenzen, zwischen welchen die Messungen im Allgemeinen ausgeführt wurden, waren 20°

Wärmeausdehnung fester Körper.

und 80°, die Längen der beobachteten Probestücke gingen von 2 bis 16mm, Dimensionen, welche als etwas gering betrachtet werden könnten, wenn nicht das Instrument noch Längenveränderungen von $^1/_{30000}$mm angäbe. In folgender Zusammenstellung bedeutet $\alpha_{\vartheta}^{lin} = 40^0$ den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei 40°; $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$ den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten in Hundertmillionteln; 0° bis 100° die Verlängerung der Längeneinheit berechnet von 0° bis 100° nach der Formel $100 (\alpha_{\vartheta}^{lin} = 40^0 + 10 \frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta})$.

Substanzen	$\alpha_{\vartheta}^{lin} = 40^0$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	von 0° bis 100°
Diamant	0,00000118	1,44	0,000132
Gaskohle	0,00000540	1,10	0,000551
Graphit, von Batongol	0,00000786	1,01	0,000796
Anthracit, von Pennsylvanien	0,00002078	— 8,15	0,001996
Steinkohle, von Charleroy	0,00002782	2,95	0,002811
Paraffin, von Rangoon, bei 56° schmelz.	0,00027854	99,26	
Silicium, geschmolzen	0,00000763	1,69	0,000780
Schwefel, von Sicilien [1]	0,00006413	33,48	0,006748
Selen, geschmolzen	0,00003680	11,15	0,003792
Tellur, geschmolzen	0,00001675	5,75	0,001732
Arsen, sublimirt, in verworrenen Krystallen	0,00000559	4,32	0,000602
Osmium, halbgeschmolzen	0,00000657	2,18	0,000679
Ruthenium, halbgeschmolzen, poröse	0,00000963	2,81	0,000991
Palladium, geschmiedet, angelassen	0,00001176	1,32	0,001189
Rhodium, halbgeschmolzen	0,00000850	0,81	0,000858
Iridium, geschmolzen	0,00000700	0,79	0,000708
Platin, geschmolzen	0,00000899	0,78	0,000907
Platin-Iridium [2], geschmolzen	0,00000884	0,76	0,000892
Gold, geschmolzen	0,00001443	0,83	0,001451
Silber, geschmolzen	0,00001921	1,47	0,001936
Kupfer, gediegenes vom Lac superior	0,00001690	1,83	0,001708
Kupfer, künstliches	0,00001678	2,05	0,001698
Messing [3]	0,00001859	1,96	0,001879
Bronze [4]	0,00001782	2,04	0,001802
Nickel, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0,00001279	0,71	0,001286
Kobalt, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0,00001236	0,80	0,001244

[1] Mittlere nach dem Winkel von 54°44′ gegen die drei Axen des Krystalls; vgl. Jahresber. f. 1868, 52. — [2] Ir = 0,1. Metall des zu diesen Versuchen angewandten Dreifufses mit Schraube; vgl. Jahresber. f. 1868, 49. — [3] Kupfer = 71,5; Zink = 27,7; Zinn = 0,3; Blei = 0,5. — [4] Kupfer = 86,3; Zinn = 9,7; Zink = 4,0.

Wärmeausdehnung fester Körper.

Substanzen	$\alpha^{lin}_{\vartheta = 40^\circ}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	von 0° bis 100°
Eisen, weiches, zu Electromagneten angewandt	0,00001210	1,85	0,001228
Eisen, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0,00001188	2,05	0,001208
Meteoreisen, von Caille	0,00001095	1,75	0,001113
Gufsstahl, französ. gehärtet	0,00001322	3,99	0,001362
Gufsstahl, französ. angelassen	0,00001101	1,24	0,001113
Gufsstahl, engl. angelassen	0,00001095	1,52	0,001110
Gufseisen, graues	0,00001061	1,37	0,001075
Wismuth, krystallisirt (Rhomboëd. von 87°40′) nach der Axe	0,00001621	2,09	0,001642
Wismuth, krystallisirt (Rhomboëd. von 87°40′) normal z. Axe	0,00001208	3,11	0,001239
Wismuth, krystallisirt (Rhomboëd. von 87°40′) mittl. Ausdehnung berechn.	0,00001346	2,77	0,001374
Antimon, krystallisirt (Rhomboëd. v. 117°18′) nach der Axe	0,00001692	— 0,94	0,001683
Antimon, krystallisirt (Rhomboëd. v. 117°18′) normal z. Axe	0,00000882	1,34	0,000895
Antimon, krystallisirt (Rhomboëd. v. 117°18′) mittl. Ausdehnung berechn.	0,00001152	0,58	0,001158
Zinn von Malacca [5]	0,00002234	3,51	0,002269
Indium, geschmolzen	0,00004170	42,38	0,004594
Blei, geschmolzen	0,00002924	2,39	0,002948
Thallium, geschmolzen	0,00003021	11,41	0,003135
Zink, destillirtes [5]	0,00002918	— 1,27	0,002905
Cadmium, destillirtes [5]	0,00003069	3,26	0,003102
Aluminium, geschmolzen	0,00002313	2,29	0,002336
Magnesium, geschmolzen	0,00002694	6,84	0,002762

5) Comprimirtes Pulver.

Specifische Wärme.

Nach Mendelejeff (1) wird die specifische Wärme der Gase bei constantem Druck s nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie, wenn man keine innere Arbeit für die Gase annimmt, nahezu durch die Gleichung bestimmt $\frac{sP}{n} = K + \frac{2}{n}$, wo K die absolute specifische Wärme der Atome = 2,4 beträgt, P das Moleculargewicht und n die Anzahl der Atome im Molecül bedeutet. Dieselbe Formel wendet Mendelejeff auch für feste Körper an. Die Abweichungen von den Beobachtungen entsprängen aus der inneren Arbeit, die von P und n abhänge, so dafs die beobachtete spec. Wärme der Atome für zusammengesetzte Körper bei grofsem P und geringem

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 662.

Specifische Wärme.

n das Maximum 6 bis 6,8 erreiche, bei grofsem n dagegen und geringem P sich zuweilen der Minimalgrenze 2,4 nähere. Entsprechendes gelte für die einfachen Körper, je nachdem, wie wohl bei allen Metallen, n 1 oder 2 betrage, wo das Gesetz von Dulong und Petit gelte, oder das Molecül aus mehreren Atomen bestehe. Das Molecül des Kohlenstoffs müsse nach seiner geringen spec. Wärme aus mehreren Atomen, und ferner müfsten verschiedene Modificationen desselben von verschiedener Atomzahl bestehen.

Specifische Wärme der Gase.

Aug. Horstmann (1) macht darauf aufmerksam, dafs Mendelejeff nach Seiner Abhandlung die Clausius'sche (2) Ansicht theile, es sei „die Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme nur von der Temperatur und nicht von der Anordnung der Bestandtheile abhängig," und auf die wahre Wärmecapacität oder absolute spec. Wärme der Gase habe folglich die Anordnung der Bestandtheile auch keinen Einflufs, und nimmt Veranlassung, einige schon seit längerer Zeit niedergeschriebene Bemerkungen zu veröffentlichen, welche hauptsächlich dieselbe Ansicht einer widersprechenden Hypothese von A. Naumann (3) gegenüber vertheidigen sollen, nach welcher die wahre Wärmecapacität auch von der Anzahl der Molecüle abhängt, zu welcher gegebene Atome zusammentreten. Indem Horstmann anerkennt, dafs sich die aus der Beobachtung berechneten Werthe der spec. Wärme der Gase bei constantem Volum besser durch die Naumann'sche Formel ausdrücken lassen, als durch die der Clausius'schen Ansicht entsprechende, kommt Er zu dem Schlufs, dafs diese, nach Ihm nur scheinbare, Ueberlegenheit der Naumann'schen Hypothese gegenüber der Ansicht von Clausius nicht in's Gewicht falle gegen die

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 723; Zeitschr. Chem. 1870, 219. — (2) Abhandlungen über mechan. Wärmetheorie, I, 264. — (3) Jahresber. f. 1867, 61.

Specifische Wärme der Gase.

von Ihm vorgebrachten theoretischen Gründe, von deren Wiedergabe wir hier um so mehr Abstand nehmen dürfen, als unterdeſs E. Budde (1) in eingehender Weise die Unrichtigkeit der Horstmann'schen Betrachtung erwiesen hat, in einer im nächsten Jahrgang näher zu besprechenden Abhandlung, in welcher Derselbe zugleich auf den von Ihm angetretenen Beweis hinweist, daſs in die Clausius'sche Ableitung Voraussetzungen aufgenommen seien, welche derselben ihre Beweiskraft rauben (2).

Specifische Wärme der Luft bei constantem Volum.

F. Kohlrausch (3) hat das Metallbarometer angewandt zur Bestimmung der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volum. Der allgemein angenommene Werth ist aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles berechnet. An einer exacten directen Bestimmung fehlt es bis jetzt, denn die von Clément und Désormes sowie von Gay-Lussac und Welter angestellten Beobachtungen können nur als Annäherungen betrachtet werden, durch welche der Beweis geliefert worden ist, daſs die fragliche Gröſse nicht weit von der durch Laplace be-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 726. — (2) Mein Verfahren der Zerlegung der gesammten lebendigen Kraft in solche der Molecularbewegung und solche der Atomenbewegung sowie der specifischen Wärme bei constantem Volum in Molecularbewegungswärme und Atomenbewegungswärme findet seine Berechtigung in dem bekannten, in den Lehrbüchern der Mechanik bewiesenen Satze, daſs die gesammte lebendige Kraft eines Systems gleich ist der lebendigen Kraft der Bewegung des Schwerpunkts, vermehrt um diejenige der relativen Bewegung gegen den Schwerpunkt. Indem nun Horstmann dieses Verfahren für „gar nicht zulässig" erklärte, verstieſs Er gegen diesen Satz der Mechanik und muſste der von Ihm versuchte Beweis nothwendigerweise irrige Annahmen in sich schlieſsen, wenn er zu dem erstrebten Ziele führen sollte. Deshalb schien mir der besondere Nachweis des von Horstmann begangenen Irrthums nicht geboten. Selbstverständlich kann es mich aber nur freuen, daſs unterdeſs ein Dritter, E. Budde, Veranlassung genommen hat, die Betrachtungen Horstmann's eingehend zu widerlegen. *A. N.* — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 618; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 430; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 474; Instit. 1869, 264.

Specifische Wärme der Luft bei constantem Volum.

rechneten abweicht. Die genannten Beobachter haben bekanntlich bei diesen Versuchen die in einem abgesperrten Raume befindliche Luftmasse einer plötzlichen Dichtigkeitsänderung unterworfen, indem sie dieselbe während einer sehr kurzen Zeit mit einem grofsen Reservoir von Luft unter einem anderen bekannten Drucke (meistens mit der Atmosphäre) in Verbindung setzten und haben die dabei stattfindende Temperaturänderung gemessen. Weil auch das empfindlichste Thermometer zu träge ist, um den raschen Aenderungen der Temperatur zu folgen, so wurde die abgesperrte Luftmenge selbst als Thermometer benutzt, indem man die Druckänderung beobachtete, welche sie bei Wiederherstellung der anfänglichen Temperatur (der Umgebung) erfuhr. Da die Druckänderung klein ist, so wurde dieselbe durch eine Wassersäule gemessen. Bei diesem Versuchsverfahren ist es fraglich, erstens ob die Zeitdauer der Communication mit der Atmosphäre hinreichend kurz sei, um die schon während dieser Zeit eintretende Ausgleichung der Temperatur zu vernachlässigen, und zweitens ob nach einer so kurz dauernden Communication der anfängliche Druck im Recipienten genau gleich dem atmosphärischen ist. Kohlrausch hat deshalb, indem Er gegenüber den verhältnifsmäfsig langdauernden Schwankungen einer Wassersäule als sehr feines Mittel zu Druckmessungen das jetzt mit grofser Vollkommenheit ausgeführte Metallbarometer anwandte, auf Anregung von W. Weber Versuche angestellt, welche nur als eine vorläufige Probe der Methode gelten und zur genaueren Wiederholung mit vollkommeneren Mitteln auffordern sollen. Das angewandte Instrument war ein in Millimeter getheiltes Pariser Barometer. Dasselbe wurde unter einen Recipienten von etwa 6 Liter Inhalt auf den Teller einer Luftpumpe gestellt. Die Luft unter dem Recipienten war durch Chlorcalcium ausgetrocknet, durch einen raschen Kolbenzug wurde die Luft im Recipienten verdünnt und sogleich durch einen Hahn abgesperrt. Der Zeiger des Barometers machte dabei

Specifische Wärme der Luft bei constantem Volum.

zuerst eine plötzliche Bewegung nach kleineren Zahlen und ging dann, zuerst rasch dann langsamer, um einige Theilstriche zurück. Während dieser Zeit gab ein Beobachter ein Zeichen, so oft er einen Vorübergang des Zeigers vor einem ganzen Theilstrich beobachtete; ein Zweiter notirte die dazugehörige Zeit. Wenn die Bewegung des Zeichers langsamer geworden war, wurden auch Unterabtheilungen des Theilstriches notirt. Nach Verlauf von 60 Secunden konnte eine Bewegung niemals mehr wahrgenommen werden, d. h. die Luftmasse hatte wieder die Temperatur der Umgebung angenommen. In der angegebenen Weise sind unter Assistenz von Nippold sechs Versuchsreihen erhalten worden, nach welchen einer Temperaturerniedrigung von 20,0° auf 15,65° eine Ausdehnung der Luft um $^1/_{20,33}$ ihres ursprünglichen Volums entspricht. Aus diesen Ergebnissen leitet Kohlrausch das Verhältniſs der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum ab zu :

$$\frac{c}{c_1} = 1,302.$$

Die Beobachtungen wurden unter verschiedenen Verhältnissen wiederholt, nämlich mit gröſserer und geringerer Dichtigkeitsänderung, mit Compression der Luftmenge anstatt obiger Verdünnung, mit kürzerer Communicationsdauer (durch rasches Oeffnen und Schlieſsen eines Hahnes), endlich mit drei verschiedenen Barometern, worunter ein vortreffliches kleines englisches Instrument, und immer wurde derselbe Werth erhalten. Kohlrausch sieht keinen Grund, weswegen das Resultat nicht mindestens das gleiche Vertrauen verdienen sollte, wie die älteren Versuche mit dem Wassermanometer. Indessen würde der gefundene Werth 1,302 in Widerspruch stehen mit der beobachteten Schallgeschwindigkeit und mit der für das mechanische Wärmeäquivalent angenommenen Zahl. Es würde aus ihm nämlich, die Dichtigkeit der trockenen Luft bei 0° und 760^{mm} zu 0,0012934 angenommen, die Schall-

Specifische Wärme der Luft bei constantem Volum.

geschwindigkeit bei 0° zu 319,4m folgen. Das mechanische Aequivalent der Wärme würde, wenn man nach Regnault die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck = 0,2377 setzt, gleich 532, und wenn man die von Delaroche und Bécard angegebene Zahl 0,2669 nimmt, gleich 473 Kilogramm-Meter sein. Die neuesten Versuche von Regnault (1) haben für die Schallgeschwindigkeit 330,3m geliefert, woraus $\frac{c}{c_1}$ = 1,392 und das mechanische Wärmeäquivalent (c = 0,2377 gesetzt) gleich 437 Klgr.-M. folgen würde. Nach Kohlrausch dürfte es schwierig sein, in den obigen Messungen eine Fehlerquelle von diesem Betrage aufzufinden, wenn auch immerhin eine Wiederholung der Versuche wünschenswerth sei mit verbesserten instrumentellen Hülfsmitteln, welche Kohlrausch näher bezeichnet.

Aug. Kurz (2) suchte sich genaue Rechenschaft zu geben von den von Kohlrausch für die Berechnungen gebrauchten Formeln, und findet, dafs die denselben zu Grunde liegenden theoretischen Annahmen der wirklichen Luftpumpe nicht entsprechen. Die Luft arbeite nicht, sondern man habe eher den berühmten Joule'schen Versuch vor sich, dafs ein Luftquantum sich in ein Vacuum ausdehnen kann ohne Wärmeverlust.

Witte (3) hat in ähnlicher Weise wie Kohlrausch $\frac{c}{c_1}$ das Verhältnifs der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum bestimmt. Derselbe wandte statt des Metallbarometers eine besondere, näher beschriebene und durch Zeichnung erläuterte Vorrichtung an, durch welche die Schwankungen gänz-

(1) Ueber welche nach Kohlrausch in Carl's Repertorium für physikalische Technik Bd. IV, S. 133 ein vorläufiger Bericht von Radau gegeben worden ist. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 335. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 155.

lich vermieden wurden, und findet aus Seinen Beobachtungen:

$$\frac{c}{c_1} = 1,356.$$

Specifische Wärme gesättigter Dämpfe.

J. A. Groshans (1) hat einen Aufsatz mit der Ueberschrift „über die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe" veröffentlicht, der bezüglich des überschriebenen Gegenstandes Nichts lehrt, sondern in Wirklichkeit nur, ohne nähere betreffende Hinweisung, ein Ergebniſs der mechanischen Wärmetheorie (2) wiederholt und mit diesem dem Namen aber nicht der Sache nach die specifische Wärme verknüpft.

Wärmecapacität des Wassers.

L. Pfaundler und H. Platter (3) hatten die Wärmecapicität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums untersucht. Durch die angestellten Mischungsversuche waren Dieselben zu Resultaten gelangt, die Sie übrigens noch nicht als definitive angesehen wissen wollten und aus welchen hervorging, daſs die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums eine gröſsere sei und das zwischen 6° und 7° liegende Maximum derselben um nahezu $^1/_5$ abweiche. Unterdeſs veröffentlichte Versuche von Hirn (4), welcher derselben Wassermasse nach und nach unter sich gleiche Wärmemengen zuführte und die jedesmalige Temperaturerhöhung maſs, widerlegten die Resultate dieser Mischungsversuche. Gleichfalls lieſsen Messungen von Jamin und Amaury (5), die sich auf Anwendung eines electrischen Stromes (6)

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 90. — (2) Vgl. bezüglich desselben z. B. G. Zeuner, mechanische Wärmetheorie 1866, S. 274 und ferner das. S. 291. — (3) Besondere, gelegentlich der Naturforscherversammlung zu Innsbruck 1869 ausgegebene Schrift; Pogg. Ann. CXL, 574; Chem. Centr. 1870, 693. — (4) Compt. rend. LXX, 592. — (5) Compt. rend. LXX, 661. — (6) Pfaundler macht die Bemerkung, daſs die von Ihm, vgl. diesen Bericht S. 98, beschriebene Methode der Ermittelung der Wärmecapacität durch Anwendung eines electrischen Stromes über ein Jahr später von Jamin unabhängig aufgefunden worden sei.

gründeten, kein Maximum erkennen, sondern ergaben die Capacität constant. Auch Regnault (1) machte Mittheilungen über frühere, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführte Versuche, welche die Existenz solcher Abweichungen angedeutet, dieselben aber so gering ergeben hatten, dafs Er von einer Veröffentlichung abgestanden war. Nachdem inzwischen Pfaundler und Platter (2) selbst durch Anwendung des electrischen Stromes die Wärmecapacität des Wassers sehr nahe constant gefunden hatten, suchten und fanden Dieselben eine Fehlerquelle Ihrer Mischungsversuche. Dieselbe beruht darauf, dafs beim Einsenken eines feinen, zuvor in wärmerem Wasser gestandenen Thermometers in kälteres Wasser die Quecksilberkuppe zu hoch stehen bleibt. Umgekehrt bleibt sie zu tief beim Ueberlangen in wärmeres Wasser. Erschüttern des Instruments verkleinert den Fehler nur, hebt ihn aber nicht auf. Die besonderen Versuchsumstände, unter welchen sich der Fehler zudem vervielfältigt geltend machte, erklären die erhaltenen Resultate. Neue unter sonach angezeigten Vorsichtsmafsregeln ausgeführte Messungen nach der Mischungsmethode ergaben noch immer Abweichungen in derselben Richtung wie die früheren Messungen. Dieselben sind aber zu klein, um mittels der Quecksilberthermometer mit wünschenswerther Sicherheit nachgewiesen werden zu können. Somit führen die neuen Messungen von Pfaundler und Platter zu Resultaten, welche mit denen von Regnault, von Hirn und von Jamin und Amaury in keinem Widerspruche stehen.

Wärmecapacität des Wassers.

J. H. Schüller (3) hat Bestimmungen specifischer Wärmen von Salzlösungen von verschiedenem Salzgehalt ausgeführt. Das angewandte Verfahren ist wesentlich das

Specifische Wärme von Salzlösungen.

(1) Compt. rend. LXX, 664. — (2) Wien. Acad. Ber. LXII (zweite Abth.), 379 bis 392. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 70, 235; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 478; N. Arch. ph. nat. XXXV, 39.

Specifische Wärme von Salzlösungen.

von Kopp (1), jedoch mit den von Wüllner (2) angegebenen Abänderungen. In folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt :

1. Specifische Wärme der Kochsalzlösungen :

Salz-Proc.	5	10	15	20	25	30	33,6	35
Spec. Wärme	0,9306	0,8909	0,8606	0,8304	0,8079	0,7897	0,7752	0,7713

2. Specifische Wärme der Chlorkaliumlösungen :

Salz-Proc.	4	8	12	16	20	24	28	32
Spec. Wärme	0,9558	0,9140	0,8876	0,8503	0,8195	0,7935	0,7680	0,7476

3. Specifische Wärme der Chlorammoniumlösungen :

Salz-Proc.	10	20	30	37
Spec. Wärme	0,9100	0,8403	0,7946	0,7644

4. Specifische Wärme der Lösungen des schwefels. Natrons :

Salz-Proc.	40	30	25	20	15	10
Spec. Wärme	0,8074	0,8320	0,8523	0,8704	0,8959	0,9253

5. Specifische Wärme der Jodnatriumlösungen :

Salz-Proc.	40	30	20	10
Spec. Wärme	0,7343	0,7811	0,8408	0,9135

6. Specifische Wärme der Lösungen des salpeters. Natrons :

Salz-Proc.	50	40	30	20	10
Spec. Wärme	0,7673	0,7998	0,8341	0,8768	0,9320

7. Specifische Wärme der Lösungen des salpeters. Kalis :

Salz-Proc.	30	20	10
Spec. Wärme	0,8090	0,8589	0,9182

Wie Schüller schliefslich bemerkt, läfst sich irgend eine Beziehung zwischen den specifischen Wärmen der Lösungen und den sonstigen Eigenschaften der Salze nicht erkennen.

(1) Jahresber. f. 1864, 37. — (2) Jahresber. f. 1868, 67.

Spec. Wärme und andere physikalische Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser.

A. Dupré und F. J. M. Page (1) haben für Mischungen von Aethylalkohol und Wasser die specifische Wärme (2) und Mischungswärme, die Siedepunkte und Capillarattraction, die Wärmeausdehnung und Zusammendrückbarkeit untersucht. Nachstehende Tabellen enthalten die Ergebnisse. Die „berechneten" Werthe sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daſs der Einfluſs eines Bestandtheils der Mischung auf die betreffende Eigenschaft proportional seiner Gewichtsmenge sei.

Specifische Wärme der Mischungen von Alkohol und Wasser (3):

Gew.-Proc. an absol. Alkohol	Specifische Wärme bezogen auf Wasser = 100		Unterschied
	gefunden	berechnet	
5	101,502		
10	103,576	96,043	+ 7,533
20	104,362	92,086	12,?76
30	102,602	88,129	14,473
40	96,805	84,172	12,633
45	94,192	82,193	11,999
50	90,633	80,215	10,418
60	84,332	76,258	8,074
70	78,445	72,301	6,144
80	71,690	68,344	3,346
90	65,764	64,387	1,377
100	60,430		

(1) Phil. Trans. 1869, 591 bis 614; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 333; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXVIII, 158; N. Arch. ph. nat. XXXIX, 58; Pogg. Ergänzungsbd. V, 221; Chem. Centr. 1870, 710. — (2) Aus den in der ausführlichen Abhandlung angegebenen Einzelnheiten der Untersuchung auf spec. Wärme geht hervor, daſs Dupré und Page die letztere nach den im Jahresber. f. 1868, 70 aufgeführten falschen Sätzen in Wirklichkeit nicht abgeleitet haben. Um so erstaunlicher ist diese von Dupré und Page im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXV, 464 gegebene Fassung der Grundlagen, die weder an sich Richtiges einschlieſst, noch auch der wirklich eingehaltenen Ableitung der Versuchswerthe entspricht. *A. N.* — (3) Dupré und Page machen darauf aufmerksam, daſs die von Schnidaritsch, Jahresber. f. 1859, 440, gefundenen Werthe beträchtlich von den Ihrigen abweichen. Die ersteren sind durchgehends kleiner als die spec. Wärme des Wassers, während die Ihrigen bis zu 36 pC. Alkohol aufwärts die spec. Wärme des Wassers übertreffen.

Spec. Wärme und andere physikalische Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser.

Mischungswärme für Alkohol und Wasser:

Gew.-Proc. an absol. Alkohol	Calorien für 5^{gr} Mischung
90	7,7025
80	12,4775
70	18,8200
60	27,2620
50	35,5850
45	38,8095
40	44,8630
30	47,9800
20	43,9545
10	26,6850

Siedepunkt der Mischungen von Alkohol und Wasser:

Gew.-Proc. an absol. Alkohol	Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt berechnet	Unterschied
0	99,4		
10	90,98	97,25	— 6,27
20	86,50	95,10	— 8,60
30	84,01	92,95	— 8,94
40	82,52	90,90	— 8,38
45	81,99	89,72	— 7,73
50	81,33	88,60	— 7,27
60	80,47	86,50	— 6,03
70	79,61	84,35	— 4,74
80	78,84	82,20	— 3,36
90	78,01	80,05	— 2,04
100	77,89		

Capillarerhebung der Mischungen von Alkohol und Wasser in einer Röhre von $0{,}584^{mm}$ Durchmesser, bei 16°:

Gew.-Proc. Alkohol	Höhe beobachtet	Höhe bezogen auf Wasser = 100	Relative Molecular-attraction	Höhe berechnet	Unterschied
0	49,47	100	100	100	
10	34,22	69,17	68,07	93,11	—25,04
20	27,92	56,43	54,83	86,22	31,39
30	23,84	48,19	46,15	79,34	33,19
40	22,41	45,30	42,56	72,45	29,89
45	21,64	43,74	40,64	69,00	28,36
50	21,24	42,93	39,43	65,56	26,13
60	20,93	42,30	37,89	58,68	20,79
70	20,66	41,76	36,42	51,79	15,37
80	20,43	41,29	35,03	44,90	9,87
90	20,06	40,54	33,35	38,02	4,67
100	19,40	39,21	31,13	31,13	

Spec. Wärme und andere physikalische Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser.

Ausdehnung der Mischungen von Alkohol und Wasser abgeleitet aus den beobachteten spec. Gewichten :

Gew.-Proc. Alkohol	Volum bei 10°	Volum bei 20°		Unterschied
		gefunden	berechnet	
0	100	100,154	100,154	
10	100	100,212	100,272	— 0,060
20	100	100,405	100,386	+ 0,019
30	100	100,632	100,489	+ 0,143
40	100	100,783	100,601	+ 0,182
45	100	100,827	100,652	+ 0,175
50	100	100,868	100,700	+ 0,168
59,77	100	100,914	100,789	+ 0,125
69,70	100	100,980	100,874	+ 0,106
79,81	100	101,020	100,954	+ 0,066
89,89	100	101,052	101,034	+ 0,018
100,00	100	101,088	101,088	

Zusammendrückbarkeit der Mischungen von Alkohol und Wasser für den Druck einer Atmosphäre :

Gew.-Proc. Alkohol	Temperatur	Zusammendrückung		Unterschied
		gefunden	berechnet	
0	9	0,00004774	0,00004774	
10	11,2	0,00004351	0,00005387	— 0,00001036
20	11,5	0,00003911	0,00005998	0,00002087
30	10,2	0,00003902	0,00006584	0,00002682
40	9	0,00004347	0,00007118	0,00002771
45	8	0,00004608	0,00007364	0,00002756
50	9	0,00004878	0,00007600	0,00002722
59,77	10	0,00005620	0,00008029	0,00002409
69,70	10,1	0,00006159	0,00008426	0,00002267
79,81	9,6	0,00006942	0,00008775	0,00001833
89,89	11,1	0,00007950	0,00009140	0,00001190
100,00	9,7	0,00009349	0,00009349	.

Dupré und Page machen darauf aufmerksam, daſs im Ganzen die physikalischen Eigenschaften der Mischungen von Aethylalkohol und Wasser ihre gröſste Abweichung von den theoretischen Werthen irgendwo zwischen 30 und 45 Gew.-pC. Alkohol erreichen; 30 pC. entsprechen nahezu der Formel $C_2H_6O + 6 H_2O$ (= 29,87 pC.), 45 pC. nahezu der Formel $C_2H_6O + 3 H_2O$ (= 46 pC.). Durch

Division der durch 5gr irgend einer Mischung entwickelten Anzahl von Calorien mit 3,411 ergebe sich die Erhebung der spec. Wärme derselben Mischung über die theoretische und durch Division der Depression der Capillarattraction mit 3,6 erhalte man die Depression des Siedepunkts.

Neue Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität von Flüssigkeiten.

L. Pfaundler (1) giebt eine neue Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität von Flüssigkeiten, welche auf folgendem Princip beruht : Taucht man in zwei gleiche Calorimeter, die mit gleichen Gewichten verschiedener Flüssigkeiten gefüllt sind, je eine Drahtspirale von gleichem Leitungswiderstande und leitet dann durch beide einen und denselben electrischen Strom, so sind die dadurch hervorgebrachten Wärmemengen gleich grofs und daher die Temperaturerhöhungen den Wärmecapacitäten umgekehrt proportional. Derselbe beschreibt den durch Zeichnung versinnlichten Apparat sowie die Ausführung und Berechnung der Versuche; Er vermeidet den aus der ungleichen Aenderung der Leitungsfähigkeit der Metalle bei ungleichem Ansteigen der Temperatur in beiden Calorimetern entspringenden Fehler, welcher gröfser ist als die übrigen unvermeidlichen Fehler der Methode, indem Er gemäfs dem durch einen vorläufigen Versuch bestimmten angenäherten Werth der Wärmecapacität der zu untersuchenden Flüssigkeit die Menge der letzteren so grofs wählt, dafs ihr Wasserwerth eben so viel beträgt, wie der des Wassers im anderen Calorimeter. Dadurch werden auch die Wärmeverluste an die Umgebung nahe gleich. Auch durch die Vertauschung der Calorimeter und Berechnung des Mittels läfst sich noch gröfsere Genauigkeit erzielen. Pfaundler führt schliefslich Beispiele und Controlversuche auf, wonach die Methode so genaue Werthe giebt, als sie mit den gegebenen Thermometern von einem möglichen Fehler von 0,02° überhaupt geben konnte.

(1) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 145; im kurz. Ausz. Instit. 1869, 152.



Wärmeenergie von Molecularwirbeln.

Rankine (1) theilt unter Bezugnahme auf Seine (2) früheren Entwicklungen in einem Aufsatz über die Wärmeenergie von Molecularwirbeln die Hauptschlufsfolgerungen mit, welche Er abgeleitet hat aus dem Satze, dafs die thermometrische Wärme besteht in einer Bewegung der Körpertheilchen in kreisförmigen Strömen mit einer entweder constanten oder periodisch schwankenden Geschwindigkeit.

Umwandlungswärme einiger isomerer Körper.

L. Troost und **P. Hautefeuille** (3) haben mittels des Calorimeters von **Favre** und **Silbermann** (4) Wärmeerscheinungen untersucht, welche die Aenderung isomerer Zustände begleiten. Bei der Umwandlung von 1gr *Cyansäure* in *Cyamelid* werden 410 Wärmeeinheiten entwickelt. 1gr Cyamelid absorbirt beim Uebergang in *Cyanursäure* 76 Wärmeeinheiten, wie aus der Vergleichung der bei der Umwandlung beider Körper in Kaliumcyanurat frei werdenden Wärmemengen hervorging. Die letztere allotropische Aenderung ist im Gegensatz zu der gewöhnlichen Erfahrung von einer Verminderung der gegen 20° beobachteten Dichte begleitet, wie die Vergleichung folgender Zahlen lehrt :

Dichten der Cyanursäure		Dichten des Cyamelids	
bei 0°	1,768	bei 0°	1,974
„ 19	2,500	„ 24	1,774
„ 24	2,228		
„ 48	1,725		

Wie man sieht ist diese Abweichung mit der Existenz eines Dichtigkeitsmaximums verknüpft. — Von der allgemeinen Regel, dafs die dichtere Varietät eines Körpers die geringere Wärmemenge enthält, welche die Versuche von **Ch. Sainte-Claire Deville** mit weichem, octaëdrischem und prismatischem Schwefel bestätigen, macht der amorphe,

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 247. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 32. — (3) Compt. rend. LXIX, 48; Instit. 1869, 210; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 87; Zeitschr. Chem. 1869, 497. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 11.

Umwandlungswärme einiger isomerer Körper.

in Schwefelkohlenstoff unlösliche *Schwefel* eine Ausnahme, indem dessen Dichte von den Verfassern zu 2,046 gefunden wurde, also niedriger als die Dichte 2,07 des octaëdrischen Schwefels, während der amorphe Schwefel beim Verbrennen weniger Wärme entwickelt als der octaëdrische. — Nach Favre verliert ein Aeq. glasartiger *arseniger Säure* 1326 Wärmeeinheiten bei der Umwandlung in porcellanartige. Die Dichten beider Varietäten ergeben eine neue Ausnahme von der allgemeinen Beziehung zwischen Dichten und Verbrennungswärmen, doch hängt dieselbe wie bei der Cyanursäure mit einem Dichtigkeitsmaximum zusammen, welches T. und H. für die glasartige arsenige Säure in der Nähe von 14° beobachteten. T. und H. fanden ferner, dafs ein Aeq. glasartige arsenige Säure bei der Umwandlung in prismatische, die bedeutend dichter ist als die glasartige und porcellanartige Varietät, 623,7 Wärmeeinheiten verliert, in Uebereinstimmung mit der allgemeinen Regel. Da die glasartige Säure bei der Umwandlung in porcellanartige 1326 Wärmeeinheiten und bei derjenigen in prismatische 633,7 Wärmeeinheiten abgiebt, so folgt daraus, dafs die prismatische beim Uebergang in die porcellanartige Wärme verliert; da diese Wärmeentbindung von einer Dichtigkeitsabnahme begleitet wird, so ist diefs eine weitere Ausnahme von der gegebenen Regel, welche die Verfasser der grofsen Ausdehnbarkeit der prismatischen arsenigen Säure zuschreiben.

Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren.

Troost und Hautefeuille (1) haben ferner die Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren bestimmt. Bei der Oxydation mittels einer concentrirten Lösung von unterchloriger Säure, wodurch die Cyanursäure geradeauf in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff verwandelt wird, entwickelte 1gr Cyanursäure 1940 Wärme-

(1) Compt. rend. LXIX, 202; Instit. 1869, 226; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 121; Zeitschr. Chem. 1869, 629.

einheiten. Hieraus ergeben sich als Verbrennungswärme von 1gr Cyansäure unter Zuhülfenahme der oben gefundenen Umwandlungswärme von Cyansäure in Cyanursäure, 2274 Wärmeeinheiten. Die directe Bestimmung durch Behandlung mit unterchloriger Säure, wobei die Cyansäure in Kohlensäure und Chlorstickstoff sich umsetzt, ergab nach Hinzufügung der Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs (1) und nach Abzug derjenigen der unterchlorigen Säure (2) 2320 Wärmeeinheiten. Eine zweite directe Bestimmung durch Zersetzung der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak vermittels concentrirter Schwefelsäure ergab nach Abzug der Verbindungswärme (3) des Ammoniaks mit Schwefelsäure und nach Hinzufügung der Verbrennungswärme des Ammoniaks 2260 Wärmeeinheiten. Das Mittel der beiden directen Bestimmungen beträgt somit 2290 Wärmeeinheiten als Verbrennungswärme für 1gr Cyansäure. Hieraus berechnet sich unter Berücksichtigung der oben gefundenen Umwandlungswärmen die Verbrennungswärme von 1gr Cyamelid, welcher Körper selbst bei Anwendung von höchst concentrirter unterchloriger Säure nur unvollständig verbrannt wird, zu 1880 Wärmeeinheiten und von 1gr Cyanursäure zu 1956 Wärmeeinheiten, welch letztere von der direct zu 1940 Wärmeeinheiten erhaltenen wenig abweicht.

Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren.

Hautefeuille (4) hat die Wärmeentwickelung untersucht, welche bei der, unter Vermittelung des Jodwasserstoffs bewirkten, Verbindung des Wasserstoffs mit

Wärmewirkung bei der Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff.

(1) Welche H. Sainte-Claire Deville und der Eine der Verfasser zu 38477 Wärmeeinheiten für 1 Aeq. fanden. — (2) Vgl. Favre, Jahresber. f. 1853, 23. — (3) Welche Troost und Hautefeuille direct bestimmt, aber nicht angegeben haben, indem Sie Schwefelsäure in das Calorimeter brachten und eben so viel Ammoniakgas einleiteten, als die Zersetzung der angewandten Cyansäuremenge liefert. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1554; im Ausz. J. pr. Chem. CVII, 429; Zeitschr. Chem. 1869, 487.

Wärmewirkung bei der Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff.

Schwefel und Selen in ihren verschiedenen Molecularzuständen stattfindet. Er wandte das Calorimeter von Favre und Silbermann an, in welchem die beiden einfachen Körper Schwefel und Selen auf Jodwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend einwirkten. Nach Favre entbindet ein Aeq. Jodwasserstoff bei der Zersetzung in freien Wasserstoff und festes Jod 4430 Cal. Indem Hautefeuille dem Jod ein Aeq. octaëdrischen Schwefel substituirte, entwickelten sich 6840 Cal. Es werden demnach 6840—4430 = 2410 Cal. entbunden bei der Verbindung von ein Aeq. octaëdrischem Schwefel mit Wasserstoff. Da die Verbrennungswärme von ein Aeq. Wasserstoff 34462 Cal., für ein Aeq. krystallisirten Schwefel 35984 Cal. beträgt, so ist die Verbrennungswärme von 17gr Schwefelwasserstoff 70446—2410 = 68036 Cal.; die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von unterchloriger Säure ergab 68200 Cal. Diese Verbrennung bietet Schwierigkeiten durch die Bildung von Chlorschwefel, der sich nur langsam oxydirt.

Bei der Umwandlung des unlöslichen Schwefels in krystallisirten werden nach Favre 3102 (1) Cal. gebunden. Folglich würden bei der Zersetzung von Schwefelwasserstoff in Wasserstoff und unlöslichen Schwefel 712 (2) Cal. und bei der durch Jodwasserstoff vermittelten Verbindung des Wasserstoffs mit unlöslichem Schwefel 3718 (3) Cal. frei werden. Der directe Versuch gab eine gröfsere, aber immer unterhalb 4430 bleibende Zahl, welche Abweichung Hautefeuille der Schwierigkeit zuschreibt, diese Varietät des Schwefels rein und in grofser Menge darzustellen.

Die Wärmeentbindung bei der Bereitung des wäfsrigen Jodwasserstoffs durch Schwefelwasserstoff und Jod (4)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 29. — (2) Diese Zahl ist nicht ganz richtig, denn 3102 — 2410 = 692 und nicht 712. — (3) Auch diese Zahl weicht um 20 Einheiten von der richtigen ab, denn 6840 — 3102 = 3738. — (4) Vgl. diesen Bericht S. 104.

Wärmewirkung bei der Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff.

ist nach Hautefeuille zuzuschreiben der Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser und der chemischen Reaction. Indem Hautefeuille der Lösungswärme des Schwefelwasserstoffs, 3350 Cal. für ein Aeq., Rechnung trug, fand Er, dafs ein Aeq. dieser gelösten Säure bei der fraglichen Zersetzung 12000 Cal. frei werden läfst. Die dabei entstehende Jodwasserstoffsäure enthält in verdünnter Lösung nach Favre 14475 Cal. weniger als ihre Elemente. Diese ganze Wärmemenge hätte frei werden müssen, wenn der gelöste Schwefelwasserstoff sich ohne Wärmebindung zersetzt hätte. Die 2475 absorbirten Calorien stellen die Wärmemenge dar, welche sich entbinden würde bei der directen Vereinigung des Wasserstoffs mit der unbestimmten Varietät des Schwefels, welche man erhält durch Fällung dieses Körpers aus einer Schwefelwasserstofflösung. — Die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Jodwasserstoffsäure nimmt ab, je concentrirter die Lösung wird. Die Einwirkung wird so lange unter Wärmeentbindung stattfinden, als die Jodwasserstofflösung noch nicht den Grad der Concentration erreicht hat, bei welchem sie nur die Wärmemenge verloren hat, welche zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in wässeriger Lösung erforderlich ist, d. i. ungefähr 5825 Cal. Es fragt sich, ob bei stärkerer Concentration der Säure die umgekehrte Reaction stattfinden kann. Unter Druck scheint diefs der Fall zu sein, während sonst concentrirte Jodwasserstoffsäure nur dann auf den Schwefel einwirkt, wenn in Folge von Temperaturerhöhung sich gasförmige Säure entwickelt.

Wärmewirkung bei der Verbindung von Selen mit Wasserstoff.

Die Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Selens mit Wasserstoff kann auf gleiche Weise bestimmt werden. Bei der Zersetzung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure durch rothes und durch metallisches Selen findet nur eine sehr schwache Wärmeentbindung statt. Ein Aeq. Selenwasserstoff würde bei der Zersetzung in Wasserstoff und metallisches Arsen 2700 Cal. entbinden, bei derjenigen in Wasserstoff und rothes Selen nicht weniger als 2140 Cal.

Demnach kann die Verbindung des Wasserstoffs mit den beiden bekannten Modificationen des Selens nur unter Bindung von Wärme statthaben. Der Selenwasserstoff wird bei Gegenwart von Wasser ebenfalls von Jod zersetzt, unter Abscheidung von rothem Selen, welches sich dann mit dem überschüssigen Jod verbindet.

Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff und dessen thermische Ursachen.

A. Naumann (1) hat Beobachtungen ausgeführt über verschiedenes Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen thermische Ursachen erörtert. Mehrtägiges Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Jod in trockenem Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur führte zu dem Ergebnifs, dafs Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ferner auf festes und auch auf gasförmiges Jod bei Ausschlufs von Wasser nicht einwirkt. Die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigte sich auch dadurch, dafs eine durch Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser letzteres durch Ausscheidung von Schwefel trübt. Dieses Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff findet in den thermischen Verhältnissen seine Erklärung. Die durch die Gleichung $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$, welche in einfachster Weise nur die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen soll, ausgedrückte Umsetzung bedingt eine Wärmebindung von 5480 (2) + 2.3600 (2) = 12680 Cal. Sie findet deshalb bei gewöhnlicher Temperatur für sich allein nicht statt. Wenn dieselbe nun bei Gegenwart von Wasser vor sich

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 177; Zeitschr. Chem. 1869, 435. Die ausführliche Abhandlung ist unterdefs erschienen in Ann. Chem. Pharm. 1870, CLI, 145. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 18.

geht, so liegt der Grund hierfür darin, dafs durch Lösen des gebildeten Jodwasserstoffs 37800 (1) Cal. frei werden. Es beträgt dann die Gesammtwärmeentwickelung 37800 + x — 12680 = 25120 + x Cal., wo x die nach angestellten Versuchen an sich negative Lösungswärme des Jods bedeutet, genommen mit positivem Vorzeichen. Nach besonderen Beobachtungen wird aber durch Absorption gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält. Es mufs daher der positive Summand der Gesammtwärmeentwicklung abnehmen bei Zunahme des Jodwasserstoffgehalts der Flüssigkeit, bis die positiven und negativen Wärmeentwicklungen sich gegenseitig geradezu aufheben, die Gesammtwärmeentwicklung also Null wird. Die hiernach bestehende Erwartung, dafs der bei Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Einwirkung des Jods auf Schwefelwasserstoff durch eine bestimmte Concentration der entstehenden Jodwasserstofflösung, bei welcher gasförmiger Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung absorbirt werden müsse, eine Grenze gesteckt sei, wurde durch angestellte Versuche vollkommen bestätigt. Der nicht überschreitbaren Concentration der wässerigen Jodwasserstofflösung entspricht ein specifisches Gewicht von 1,56 bei gewöhnlicher Temperatur bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, während die bei 127 bis 128° unter gewöhnlichem Luftdruck überdestillirende Säure das spec. Gewicht 1,67 zeigte und eine bei 0° gesättigte Lösung das spec. Gewicht 1,99 (2) hat. Eine wässerige Jodwasserstofflösung von diesem spec. Gewicht 1,56 absorbirte einströmendes Jodwasserstoffgas unter bedeutender Temperaturerhöhung.

Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff und dessen thermische Ursachen.

Die im Eingang des vorstehenden Artikels mitgetheilten Versuchsergebnisse sprechen schon für sich gegen die

Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 12. — (2) Vgl. De Luynes, Jahresber. f. 1864, 498.

Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure.

von Winkler (1) empfohlene Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche mit Wasser überschichtet ist. Naumann (2) hat in mitgetheilten Versuchen die Angaben, welche einen Vorzug des Winkler'schen Verfahrens begründen sollen, noch näher geprüft und dieselben als nicht zutreffend befunden. Zur Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure vermittelst Jod und Schwefelwasserstoff empfiehlt Naumann, den Schwefelkohlenstoff bei Seite zu lassen und anfänglich in kleinem Maſsstabe zu arbeiten, bis durch gröſsere Lösungsfähigkeit der entstandenen wässerigen Jodwasserstoffsäure für Jod die Reaction einen lebhafteren Verlauf erreicht hat. Man kühlt dann ab und fügt, in dem Maſse als die Umsetzung bei Annäherung an die nicht überschreitbare Grenze sich verlangsamt, auſser Jod nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise wird selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom auf die Dauer so gut wie vollständig verschluckt und werden in kurzer Zeit gröſsere Mengen einer Säure von nahe 1,56 spec. Gew. bereitet, von welcher nur ein kleiner Bruchtheil unterhalb 127° überdestillirt, die Hauptmasse also von dem spec. Gew. 1,67 erhalten wird. Selbstverständlich wird das Verfahren noch bequemer und fördernder, wenn man von Anfang an etwas Jodwasserstoff anwenden kann.

Thermochemische Untersuchungen.

J. Thomsen (3) hat die Veröffentlichung umfassender und eingehender thermochemischer Untersuchungen begonnen. Die in seinem Essai de statique chimique von Berthollet entwickelte Lehre von der partiellen Zersetzung ist bis jetzt auf experimentellem Wege nur in sehr dürftiger Weise untersucht worden. Es wäre, um einen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 170. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 179. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 65, 201, 497; im Ausz. N. Arch. phys. nat. XXXVI, 301; XXXVII, 73, 201; Phil. Mag. [4] XXXIX, 410 (theilweise).

besonderen Fall zu nehmen, z. B. bezüglich der Einwirkung von Salpetersäure auf schwefelsaures Natron in wässeriger Lösung durch den Versuch zu entscheiden, erstens ob eine Zersetzung wirklich stattfindet und zweitens in wie grofsem Umfange. J. Thomsen hat schon früher (1) die Meinung ausgesprochen, dafs die Frage sich auf thermochemischem Wege vollständig lösen lasse, und jetzt das nöthige Material gesammelt, um sowohl die vorliegende als auch mehrere andere Fragen zu beantworten. Der Grundgedanke Seiner Arbeit ist folgender: Es entwickeln die verschiedenen Säuren bei der Neutralisation mit derselben Basis eine ungleich grofse Wärmemenge; wenn deshalb eine Säure eine andere aus ihrer Verbindung mit der Basis verdrängt, so wird diese Zersetzung des Salzes sich durch eine Wärmetönung (2) äufsern, indem bald eine Wärmeentbindung, bald eine Wärmeabsorption stattfindet, je nachdem die freie Säure oder die Säure des Salzes die gröfsere Neutralisationswärme besitzt. Aus der Gröfse der Wärmetönung läfst sich dann unter Berücksichtigung von verschiedenen Umständen der Umfang der Zersetzung bestimmen. Um z. B. die Einwirkung der Salpetersäure auf das schwefelsaure Natron genau zu bestimmen, ist die Messung der Wärmetönung bei folgenden Reactionen nothwendig: 1) Neutralisation der Schwefelsäure durch Natron; 2) Neutralisation der Salpetersäure durch Natron; 3) Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure; 4) Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure; 5) Uebersättigung des schwefelsauren Natrons durch Schwefelsäure; 6) Uebersättigung des salpetersauren Natrons durch Salpetersäure; 7) Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpetersäure. Die Reactionen 3), 4), 5), 6) müssen bei verschiedenen Mengen der wirkenden Stoffe untersucht

Thermochemische Untersuchungen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 30; f. 1854, 29. — (2) Das Wort Wärmetönung bezeichnet sowohl Wärmeentbindung als auch Wärmebindung.

Thermochemische Untersuchungen.

werden, weil die Gröfse der Wärmetönung mit der relativen Menge der Bestandtheile sich ändert. Da es sich um Differenzen handelte, z. B. zwischen den Neutralisationswärmen der Schwefelsäure und Salpetersäure, welche jede für sich grofs sind, deren Differenz aber verhältnifsmäfsig klein ist, so war es nothwendig, die Methode so zu wählen, dafs eine Genauigkeit von wenigstens $^1/_2$ pC. bei den grofsen Zahlen erreicht werden konnte. Thomsen hat deshalb alle für Seine Arbeiten nothwendigen Gröfsen aufs Neue bestimmt.

Calorimeter.

Das angewandte, im Original abgebildete, *Calorimeter* besteht aus zwei über einander befindlichen Cylindern aus stark vergoldetem Silber, der obere von 500^{cc}, der untere von 1000^{cc} Inhalt. Jedes dieser Gefäfse ist gegen den Einflufs der äufseren Temperatur durch einen concentrischen Cylinder geschützt, und in jedem ist eine Umrührvorrichtung angebracht, welche durch eine kleine electromagnetische Maschine in steter Bewegung gehalten werden. Die beiden Thermometer, welche die Temperatur der Flüssigkeiten in den beiden calorimetrischen Gefäfsen angeben, sind auf's Sorgfältigste calibrirt und für jeden zehntel Grad mit einander verglichen. Die Ablesung der Thermometer geschieht durch Fernrohr mit Fadenkreuz und bedeutender Vergröfserung, so dafs mit voller Sicherheit $0{,}005^0$ sich ablesen läfst.

Die Concentration der zu verwendenden Flüssigkeiten richtet sich nach der Art der Versuche. In den meisten Fällen enthält die Lösung 200 Aeq. Wasser für jedes Aeq. der reagirenden Körper. Mitunter werden auch schwächere Lösungen mit 300, 400 und 600 Aeq. Wasser angewandt. Den calorimetrischen Werth solcher stark verdünnten Lösungen kann man nach besonderen Versuchen gleich der in denselben enthaltenen Wassermenge setzen, ohne einen Fehler zu machen, der aufserhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt. Die Menge der zu verwendenden Lösungen beträgt in der Regel für jeden Behälter 450^{gr} plus

dem in Wasser gelösten Stoff. Die Lösungen werden in den calorimetrischen Behältern selbst abgewogen.

Calorimeter.

Der Gang der Versuche ist folgendermafsen: Es werden die zu verwendenden Flüssigkeiten auf die Temperatur der Luft gebracht und dann in den beiden Theilen des Calorimeters abgewogen. Die verschiedenen Theile des Apparats werden dann zusammengesetzt und die electromagnetische Maschine in Bewegung gesetzt. Nach Ablesung der Temperaturen wird die Mischung der Flüssigkeiten dadurch bewerkstelligt, dafs man das in der Verbindungsröhre beider Gefäfse befindliche Ventil öffnet, wodurch die Flüssigkeit des oberen Gefäfses in das untere lauft. Nachdem die Temperatur der Mischung eine gleichförmige geworden ist, was gewöhnlich innerhalb einer Minute geschieht, wird dieselbe abgelesen. Ist sie nicht über 1° von der Temperatur der umgebenden Luft verschieden, so läfst sich gewöhnlich keine Temperaturveränderung im Verlaufe mehrerer Minuten beobachten; weicht sie dagegen um mehrere Grade von der Lufttemperatur ab, so wird sie von Minute zu Minute, gewöhnlich in sechs Minuten abgelesen. Nennt man die beobachteten Temperaturen $t_1, t_2, \ldots t_n$, dann ist die wahre Temperatur im Augenblicke der Mischung der Flüssigkeiten :

$$t_c = \frac{1}{n-1} \sum_{m=2}^{m=n} t_m + \frac{n+2}{2(n-2)} (t_2 - t_n).$$

Die erste Temperaturbeobachtung ist für diese Berechnung nicht benutzt, denn es hat der Versuch gezeigt, dafs bei den gröfseren Temperatursteigerungen, bis 4°, das Gleichgewicht der einzelnen Theile des Calorimeters nicht nach Verlauf einer Minute hergestellt ist. Bezeichnet a die Wassermenge des oberen Behälters, b diejenige des unteren Behälters in Grammen, T die Temperatur der Luft, t_a die Temperatur der Flüssigkeit des oberen Behälters, t_b diejenige der Flüssigkeit des unteren Behälters vor der Mischung, t_c die wahre Temperatur der gemischten Flüs-

Calorimeter.

sigkeiten, r das Resultat in Wärmeeinheiten für das verwendete Quantum, so ist :

$$r = a\,(t_c - t_a) + (b + p)\,(t_c - t_b) + q\,\frac{a}{450},$$

worin p den calorischen Werth des unteren Gefäſses mit Utensilien ist und q auf eine constante Differenz der beiden Thermometer Bezug hat, welche von Zeit zu Zeit controlirt werden muſs.

Nachstehend sind die hauptsächlichsten Versuchsergebnisse des ersten Abschnitts der Thomsen'schen thermochemischen Untersuchungen zusammengestellt :

Thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen.

Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* durch *Schwefelsäure* :

	n	
$NaO + 200\,HO,\ SO_3 + 200\,HO$		15689cal
$NaO\,.\,SO_3 + aq,\ n\,SO_3 + aq$	1/4	— 396
	1/2	— 631
	1	— 935
	2	—1176
	4	—1341

Approximative Formel : $NaO\,.\,SO_3 + aq,\ n\,SO_3 + aq = -\frac{n}{n+0{,}8}\,.\,1650^{cal}$.

Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* durch *Salpetersäure* :

$NaO + 200\,HO,\ NO_5 + 200\,HO$	13617cal
$NaO\,.\,NO_5 + 200\,HO,\ NO_5 + 200\,HO$	— 87

Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* mit *Chlorwasserstoffsäure* (1) :

$NaO + aq,\ ClH + aq$	13740cal
$NaCl + aq,\ ClH + aq$	— 32

Zersetzung des *schwefelsauren Natrons* durch *Salpetersäure* (2) :

(1) Die Menge und Concentration der Lösungen ist dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen, z. B. $HCl + 200\,HO$. — (2) Die Concentration der Salzlösung ist wie vorher $NaO\,.\,SO_3 + 200\,HO$, diejenige

Thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen.

	n	
$NaO.SO_3 + aq, nNO_5 + aq$	1/8	— 452cal
	1/4	— 808
	1/2	— 1292
	1	— 1752
	2	— 2026
	3	— 2050

	γ	
$NaO.(1+\gamma)SO_3 + aq, 2NO_5 + aq$	0	— 2026
	1	— 978
	2	— 664
	3	— 520

	β	
$\left.\begin{matrix}{}^1/_2 NaO.SO_3 + aq \\ {}^1/_2 NaO.SO_3 + aq\end{matrix}\right\}, \beta NO_5 + aq$	1/4	— 546
	1/2	— 761
	1	— 968

Zersetzung des *schwefelsauren Natrons* mittels *Chlorwasserstoffsäure* :

$NaO.SO_3 + aq, nHCl + aq$	1/2	— 1247cal
	1	— 1682
	2	— 1878
	4 [1]	— 1876

[1] Statt dieser Zahl 4 in vorstehender auf S. 84 des Originals befindlichen Tabelle steht in einer Zusammellung auf S. 83 die Zahl 3.

Zersetzung des *salpetersauren Natrons* und des *Chlornatriums* mittels *Schwefelsäure* :

$NaO.NO_5 + aq, SO_3 + aq$	288cal
$NaO.NO_5 + aq, 2SO_3 + aq$	379
$NaCl + aq, SO_3 + aq$	244
$NaCl + aq, 2SO_3 + aq$	336

Aus obigen Beobachtungswerthen leitet Thomsen in hier nicht näher ausführbarer Weise zunächst folgende Schlüsse ab : 1) Wenn gleiche Aequivalente Natron, Sal-

der Salpetersäure variirt zwischen $NaO_5 + 100 HO$ und $NO_5 + 300 HO$. Es hat der Versuch gezeigt, dafs die Wärmeentwickelung, welche eine schon 100 Aeq. Wasser enthaltende Salpetersäure durch Verdünnung mit weiteren 100 Aeq. Wasser hervorbringt, wegen ihres geringen Betrags außer Acht gelassen werden kann.

Thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen.

petersäure und Schwefelsäure in wässeriger Lösung auf einander einwirken, so tritt $^{2}/_{3}$ des Natrons in Verbindung mit der Salpetersäure und $^{1}/_{3}$ mit der Schwefelsäure. 2) Die Theilung der Basis zwischen den beiden Säuren ist dieselbe, es mag das Natron vor der Reaction als schwefelsaures oder als salpetersaures Salz zugegen gewesen sein. 3) Die Salpetersäure hat demnach ein doppelt so grofses Bestreben sich mit der Basis zu sättigen als die Schwefelsäure, und ist also auf nassem Wege eine bedeutend stärkere Säure als diese. 4) Dem Natron gegenüber ist das Sättigungsbestreben der Chlorwasserstoffsäure ebenfalls doppelt so grofs wie dasjenige der Schwefelsäure und also gleich demjenigen der Salpetersäure.

Am Ende des ersten Abschnitts stellt Thomsen noch nachstehende Schlufsfolgerungen zusammen : 1) Wenn zwei Säuren in wässeriger Lösung gleichzeitig auf eine Basis einwirken, deren Menge unzureichend ist um sie beide vollständig zu neutralisiren, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren, so dafs sich zwei Salze bilden und ein Theil beider Säuren in freiem Zustande in Lösung bleibt. 2) Hieraus folgt, dafs wenn auf ein Salz eine Säure einwirkt, deren Neutralisationswärme gröfser ist als diejenige der Säure des Salzes, eine Wärmeentbindung statthat; wenn dagegen die Säure des Salzes die gröfsere Neutralisationswärme besitzt, eine Wärmebindung eintritt. 3) *Die Basis theilt sich zwischen den Säuren nicht nach dem Berthollet'schen Gesetze,* welches eine Theilung im Verhältnifs der Anzahl der Aequivalente der Säuren fordert. 4) Auch theilt sich die Basis zwischen den Säuren nicht im Verhältnifs der Affinitäten derselben zur Basis, wenn man als Mafs für die Affinität die Neutralisationswärme betrachten will. 5) Die Stärke, mit welcher die Säuren nach Neutralisation streben, bezeichnet Thomsen durch *Avidität.* 6) Wenn zwei Säuren in wässeriger Lösung auf eine Basis einwirken und von jedem der drei Stoffe ein Aeq. zugegen ist, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren

im Verhältnifs der Aviditäten. Wenn z. B. ein Aeq. Natron auf ein Aeq. Salpetersäure und ein Aeq. Schwefelsäure gleichzeitig einwirkt, und sich $^2/_3$ Aeq. des Natrons mit Salpetersäure, $^1/_3$ Aeq. mit Schwefelsäure verbindet, dann verhält sich die Avidität der Salpetersäure zu derjenigen der Schwefelsäure wie $^2/_3 : ^1/_3$ oder wie 2 : 1. 7) Wirken die Säuren in einem anderen als dem oben angegebenen Mengenverhältnifs auf die Basis ein, so theilt sich letztere zwischen den Säuren im Verhältnifs der Aviditäten und der Anzahl der vorhandenen Aequivalente; für solche Fälle entspricht die Theilung der Basis zwischen den Säuren mit befriedigender Genauigkeit einer von Guldberg gegebenen theoretischen Formel (1).

Thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen.

Der zweite Abschnitt (2) von Thomsen's thermochemischen Untersuchungen handelt von den *Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan*. Die bezüglichen hauptsächlichsten Versuchsergebnisse sind in Folgendem zusammengestellt :

Thermochemische Untersuchungen über die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan.

NaO + aq, HCl + aq	13740cal
NaCl + aq, HCl + aq	— 32
NaCl + aq, NaO + aq	10
NaO + aq, HBr + aq	13748
NaBr + aq, HBr + aq	— 40
NaBr + aq, SO_3 + aq	276
NaO . SO_3 + aq, HBr + aq	— 1640
NaO + aq, HJ + aq	13676
NaJ + aq, HJ + aq	— 56
NaJ + aq, SO_3 + aq	350
NaO . SO_3 + aq, HJ + aq	— 1568
NaO + aq, HFl + aq	16272
NaFl + aq, HFl + aq	— 288
NaCl + aq, HFl + aq	100
NaFl + aq, HCl + aq	— 2362

(1) Welche von Thomsen a. a. O. S. 94 bis 101 näher erläutert wird. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 201.

Thermochemische Untersuchungen über die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan.

	a	
$NaO + aq, aHCy + aq$	$^1/_2$	1368cal
	1	2766
	2	2792

Aus diesen Ergebnissen unter Hinzuziehung einiger der oben schon aufgeführten, leitet Thomsen für die fraglichen fünf Säuren in Bezug auf Neutralisation und Avidität folgende Eigenschaften ab : 1) Sie besitzen alle einen festen Neutralisationspunkt, welcher eintritt, wenn ein Aeq. Säure für jedes Aeq. Natron zugegen ist. 2) Die bei der Neutralisation sich entwickelnde Wärmemenge ist proportional der Säuremenge, bis diese ein Aeq. für jedes Aequivalent Natron erreicht. 3) Die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure bilden eine besondere Gruppe, deren Glieder in thermischer Beziehung die gröfste Aehnlichkeit zeigen, indem theils die Neutralisationswärme für diese drei Säuren sehr nahe gleich grofs ist, im Mittel 13720cal; theils die Avidität sehr grofs ist, beziehungsweise 1; 0,89; 0,79; und endlich bei der Einwirkung dieser Säuren auf das entsprechende Natriumsalz eine sehr geringe Wärmebindung statthat, etwa ein bis vier Tausentel der Neutralisationswärme. 4) Die Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von diesen Säuren dadurch, dafs ihre Neutralisationswärme um etwa 20 pC. gröfser ist, ferner ihre Avidität sehr gering ist, etwa 0,05 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und endlich die Einwirkung der Säure auf Fluornatrium von einer bedeutenden Wärmebindung begleitet ist, die etwa 18 Tausentel der Neutralisationswärme beträgt. 5) Die Cyanwasserstoffsäure unterscheidet sich von den übrigen vier Säuren durch eine sehr geringe Neutralisationswärme, die nur $^1/_5$ derjenigen der Chlorwasserstoffsäure beträgt; ferner ist ihre Avidität fast Null, und die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Cyannatrium ist von einer schwachen Wärmeentbindung begleitet.

Thermochemische Untersuchungen über die Säuren des Schwefels und Selens.

Der dritte Abschnitt (1) von Thomsen's thermochemischen Untersuchungen handelt von *Säuren des Schwefels und Selens.* Aus den bezüglich der Schwefelsäure oben schon mitgetheilten Versuchswerthen geht hervor, dafs die Avidität der Schwefelsäure bezogen auf diejenige der Chlorwasserstoffsäure als Einheit gleich 0,49 ist Bei der Einwirkung von Natron auf schwefelsaures Natron tritt keine mefsbare Wärmetönung ein, denn der Versuch ergab :

$NaO . SO_3 + aq, NaO + aq$ — 8^{cal}

Uebersättigung der *schwefelsauren Salze* mit *Schwefelsäure* : Die Versuche wurden ganz in ähnlicher Art angestellt wie die vorhergehenden und gewöhnlich $^1/_4$ Aeq. jedes der wirkenden Stoffe mit einander gemischt, jedes Aequivalent gelöst in 200 Aeq. Wasser :

R =	Na	K	Am	Mg	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$RO . SO_3 + aq, SO_3 + aq$ . .	—935cal	—824	—706	—538	—452	—448	—440	—413	—396	—338

Einwirkung der *Schwefelsäure* auf *Chlormetalle* :

R =	Na	K	Am	Mg	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$RCl + aq, SO_3 + aq$	244cal	310	324	465	528	548	562	576	566	626

Einwirkung der *Chlorwasserstoffsäure* auf *schwefelsaure Salze* :

R =	Na	K	Am	Mg	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$RO . SO_3 + aq, RCl + aq$	—1662	—1594	—1480	—1296	—1264	—1246	—1232	—1218	—1191	—1146

Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* durch *Selensäure* :

$NaO + aq, SeO_3 + aq$ 15196^{cal}
$NaO . SeO_3 + aq, SeO_3 + aq$ —432

Einwirkung der *Salpetersäure* auf *selensaures Natron* :

$NaO . SeO_3 + aq, NO_5 + aq$ $—1134^{cal}$

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 497; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 201.

Thermochemische Untersuchungen über die Säuren des Schwefels und Selens.

Einwirkung der *schwefligen Säure* auf *Natron* :

	a	
$NaO + aq, aSO_2 + aq$	$^1/_2$	7332^cal
	1	14484
	2	15870

Einwirkung der *selenigen Säure* auf *Natron* :

	a	
$NaO + aq, aSeO_2 + aq$	$^1/_2$	6872^cal
	1	13512
	2	14772

Neutralisation des *Natrons* durch *Unterschwefelsäure* :

$NaO + aq, S_2O_5 + aq$ 13536^cal

Aus diesen Versuchsergebnissen leitet Thomsen folgende Schlüsse ab : 1) Die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation der Säuren des Schwefels und Selens mittels Natron steigt der Säuremenge proportional, bis diese ein Aeq. für jedes Aeq. Natron erreicht hat. 2) Wenn zu dem Natronsalz dieser Säuren ein zweites Aeq. Säure hinzugefügt wird, so entsteht bei der Schwefelsäure und Selensäure eine Wärmebindung, bei der schwefligen und selenigen Säure dagegen eine bedeutende Wärmeentbindung. Zwei Aeq. Schwefel- oder Selensäure geben demnach mit ein Aeq. Natron eine geringere, zwei Aeq. schweflige oder selenige Säure dagegen eine größere Wärmeentbindung als ein Aeq. der genannten Säuren. 3) Die Avidität der Schwefelsäure ist 0,49 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure und die Avidität der Selensäure liegt derjenigen der Schwefelsäure sehr nahe. 4) Die Avidität der Schwefelsäure, und wahrscheinlich auch diejenige der anderen Säuren, ändert sich mit der Natur der Basis; für die Gruppe der Alkalien ist sie im Mittel 0,51, für die Oxyde der Magnesiareihe ist sie im Mittel 0,72. 5) Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ihre normalen Salze der Alkali- und Magnesiareihe zeigt sich eine Wärmebindung, die mit der Menge der Säure sich einem Maximum nähert. Ihr Betrag ist bei gleicher Säuremenge am größten für das Na-

Thermochemische Untersuchungen über die Säuren des Schwefels und Selens.

tronsalz und am kleinsten für das Kupfersalz. 6) Auch bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze tritt eine Wärmebindung ein, dagegen zeigt sich eine Wärmeentbindung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die gelösten Chlormetalle; die Gröfse der Wärmetönung ist verschieden für die verschiedenen Basen, die aber eine ganz ähnliche Reihe bilden wie bei der unter 5) erwähnten Wärmebindung. Die Ursache dieser Wärmetönungen ist die eintretende chemische Zersetzung und der Unterschied derselben ist gleich dem Unterschied in der Neutralisationswärme der beiden Säuren bezogen auf die fragliche Basis.

Thermoneutralität.

Thomsen flicht in Seine Abhandlung die Bemerkung (1) ein, dafs der Unterschied der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nur für die Glieder jeder (isomorphen) Gruppe von Basen gleich zu sein scheine, für die Basen der Gruppe R_2O_3 sei dieser Unterschied ein ganz anderer wie für diejenigen der Gruppe RO, wie Er später in einem besonderen Aufsatz zeigen werde. Demnach wäre der Begriff der s. g. Thermoneutralität, wonach bei der doppelten Zersetzung gelöster neutraler Salze zu gelöst bleibenden überhaupt keine Wärmewirkung eintreten soll, entsprechend zu beschränken.

Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittels des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.

Im Laufe der in Vorstehendem besprochenen thermochemischen Untersuchungen hat Thomsen mehrere chemische Processe calorimetrisch bestimmt, über welche schon früher Bestimmungen von Favre und Silbermann existirten. Thomsen (2) macht wiederholt gelegentlich darauf aufmerksam, dafs Seine Resultate sich in den meisten Fällen weit von den durch die genannten Experimentatoren angegebenen entfernen und dafs z. B. die Differenzen für die Neutralisationswärmen der Säuren bis 12 pC. steigen. Thomsen (3) hat nun diesen Gegenstand näher bespro-

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 505. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 67, 77 u. 78, 203, 206, 504 u. 505. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 701; Zeitschr. Chem. 1870, 222; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 412.

Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittels des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.

chen. Er hat sich durch vielfache Controlversuche (1) überzeugt, dafs Seine Resultate wenigstens auf 1 pC. genau sind und in vielen Fällen eine gröfsere Genauigkeit besitzen, erklärt die erwähnten Abweichungen, welche für die latente Lösungswärme der Salze sogar bis über 50 pC. steigen, als Fehler in den von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen und warnt, den durch das Quecksilbercalorimeter gemachten Bestimmungen ein allzugrofses Zutrauen zu schenken. Thomsen stellt die Zahlen zusammen, welche von Favre und Silbermann und von Ihm selbst für dieselben chemischen Processe gefunden wurden. Da die Zahlen sämmtlich grofs sind und mehr Ziffern enthalten als mit Genauigkeit bestimmt werden können, sind sie alle mit 100 dividirt, bezeichnen mithin Hunderte von Calorien. Die Zahl 137 wird z. B. gelesen 137 Hundert Calorien und der richtige Werth mufs nach der von Thomsen für Seine Bestimmungen beanspruchten Genauigkeit jedenfalls zwischen 136.. und 138.. liegen.

Neutralisationswärme (2) von Natronhydrat durch :

	Favre und Silbermann (3)	Thomsen	Unterschied	
			in Cal.	in Proc.
1 Mol. Chlorwasserstoffsäure	151..	137..	14..	10
1 „ Bromwasserstoffsäure	152	137	15	11
1 „ Jodwasserstoffsäure	151	137	14	10
1 „ Salpetersäure	153	136	17	12
1 „ Ameisensäure	133	132	1	1
1 „ Essigsäure	136	132	4	3
1 „ Pyrophosphorsäure	156,5	143	13,5	9
1 „ Metaphosphorsäure	154	145	9	6
1/2 „ Schwefelsäure	158	157	1	1
1/2 „ Oxalsäure	137,5	141	— 3,5	— 2
1/2 „ Weinsäure	126,5	126,5	0	0
1/3 „ Citronsäure	132	127	5	4

(1) Vgl. z. B. auch Pogg. Ann. CXXXVIII, 71. — (2) Die Concentration der Lösungen geht nicht aus den Versuchen von Favre und Silbermann hervor; bei Thomsen ist dieselbe die in den oben mitgetheilten Versuchen näher bezeichnete. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 20 u. 21.

Latente Lösungswärme (1) für je 1 Molecül :

Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittels des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.

Salz	Favre und Silbermann (2)	Thomsen	Unterschied in Cal.	Unterschied in Proc.
$KN\Theta_3$	— 71..	— 84..	13..	15
$NaN\Theta_3$	— 40,5	— 50,6	10	20
$AmN\Theta_3$	— 53	— 63	10	16
KCl	— 39	— 44	5	12
$NaCl$	— 5	— 12	7	59
$AmCl$	— 35	— 39	4	10
KBr	— 45	— 51	6	12
KJ	— 48,5	— 51	2,5	5
$K_2S\Theta_4$	— 61,5	— 64	2,5	4
$Am_2S\Theta_4$	— 15	— 24	9	38

Unterschiede der Neutralisationswärme der verschiedenen Basen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure :

B	$(B + aq, S\Theta_4H_2 + aq) - (B + aq, 2HCl + aq)$	
	Favre u. Silbermann	Thomsen
$Na_2\Theta$	14..	38..,5
$K_2\Theta$	8,5	38
$Am_2\Theta$	23	36
$Mg\Theta$	24	35
$Mn\Theta$	17	36
$Fe\Theta$	21	36
$Zn\Theta$	43	36
$Co\Theta$	28	36
$Ni\Theta$	30	35
$Cu\Theta$	26	35

Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und Einfluſs des Wassers auf Doppelzersetzungen.

C. Marignac (3) veröffentlicht die vorläufigen Ergebnisse von Untersuchungen über Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und den Einfluſs des Wassers

(1) Bei Thomsen ist die Wassermenge für jedes Aeq. Salz 400 Aeq. Wasser. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 12. — (3) N. Arch. ph. nat. XXXVI, 319; weniger ausführlich Compt. rend. LXIX, 1180; im Ann. Instit. 1869, 394; Bull. soc. chim. [2] XIII, 410; Zeitschr. Chem. 1870, 69; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 715; Chem. Centr. 1870, 49.

Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und Einfluſs des Wassers auf Doppelzersetzungen.

auf die doppelten Zersetzungen, welche Umstände von Favre und Silbermann und selbst von Thomsen nicht genügend berücksichtigt worden seien. Das Versuchsverfahren ist demjenigen von Thomsen ähnlich, jedoch sei hervorgehoben, daſs die seitlich vor äuſseren Einflüssen geschützten Flüssigkeitsgefäſse nach oben ganz offen waren und die Flüssigkeit aus dem ersteren in das zweite durch Umkehren geschüttet wurde. Die angewandten Lösungen waren so dargestellt, daſs sie 1^gr der wasserfreien oder (bei Säuren und sauren Salzen) nur Constitutionswasser enthaltenden Körper in 10, 20, 40 ...^cc enthielten (1). Sie werden als $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{40}$ ... Lösungen bezeichnet. Die Wärmewirkung bei Verdünnung wurde durch Mischen jeder Lösung mit dem gleichen Volum Wasser bestimmt. Die Gesammtmenge der gemischten Flüssigkeit betrug meistens 500 bis 600^cc. Die angewandten empfindlichen Thermometer gestatteten mit groſser Annäherung noch $^1/_{300}{}^0$ abzulesen. *Ergebnisse* : 1) Der Zusatz von Wasser zu der Lösung eines einzigen Körpers bewirkt eine, positive oder negative, Temperaturänderung, die meistens nicht mehr als 0,2° für $^1/_{10}$ Lösungen beträgt und sich auf nahezu $^1/_4$ für die Verdünnung auf $^1/_{20}$, auf $^1/_{16}$ für die $^1/_{40}$ Lösungen verringert und deshalb unterhalb dieser Grenze fast vernachlässigt werden darf. Doch gilt diese Regel nicht für alle Fälle. So nimmt die Wärmewirkung zu bei Verdünnung der Schwefelsäure, je mehr die Lösungen verdünnt sind, und beträgt 92, 135, 185, 255^cal für ein Aeq. (= 49), je nachdem die Lösung $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{40}$, $^1/_{80}$ ist. 2) Die Mischung der Lösungen von zwei

(1) Marignac sagt in einer Anmerkung (N. Arch. ph. nat. XXXVI, 327), daſs Thomsen (vgl. S. 108 u. 119) einer besseren Ueberlegung gefolgt sei (a été mieux inspiré), als Er, indem Thomsen Lösungen angewandt habe, welche alle dieselbe Anzahl Wasseräquivalente auf 1 Aeq. Salz enthielten; ein gleiches Verhältniſs würde Seine Beobachtungen für verschiedene Körper unter einander vergleichbarer gemacht haben.

Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und Einfluſs des Wassers auf Doppelzersetzungen.

Salzen, welche nicht zersetzend auf einander einwirken, bringt in der Regel eine geringere Wärmewirkung hervor als die einfache Verdünnung dieser Lösungen. Am häufigsten findet Wärmeentbindung statt, wenn die beiden Salze vermuthlich gar keine Wirkung auf einander ausüben, wie z. B. bei zwei Salzen mit derselben Basis, und Wärmebindung wenn sie fähig sind ein Doppelsalz zu bilden. Zuweilen aber ist die Wärmewirkung bei diesen Reactionen viel beträchtlicher; so bei der Mischung von Alkalisulfaten mit Schwefelsäure, wobei erhebliche Wärmebindung statthat. 3) Die Verdünnung einer Lösung, welche zwei nicht aufeinander einwirkende Salze enthält, mit dem gleichen Volum Wasser bringt im Allgemeinen eine sehr schwache Wärmewirkung hervor, die nahezu gleich ist der Summe der Wärmewirkungen bei der Verdünnung beider Salze einzel genommen, und rasch abnimmt je verdünnter die Lösungen sind. Eine bemerkenswerthe Ausnahme von dieser Regel bildet die Verdünnung der sauren schwefelsauren Alkalien, welche eine beträchtliche und mit der Verdünnung rasch zunehmende Wärmeentbindung bewirkt. Beim sauren schwefelsauren Natron steigt diese Wärmewirkung für ein Aeq. von 58^{cal} für $^1/_{10}$ Lösung auf 525^{cal} für eine $^1/_{80}$ Lösung. Dieses Ergebniſs liefert den Beweis und gewissermaſsen das Maſs für die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser. 4) Das Mischen von zwei Salzlösungen oder von einem Salz und einer Säure, die sich zersetzen ohne ein unlösliches Product zu geben, erzeugt mehr oder weniger beträchtliche Wärmewirkungen, deren Studium Marignac bisher nicht verfolgte, weil Er nicht einsieht, wie man sie von den verwickelten, von der Verdünnung der angewandten Lösungen abhängenden Wirkungen frei machen kann. Die Versuche wurden deshalb auf eine kleine Anzahl von Körpern beschränkt, nur um zu erforschen, wie die Resultate mit dem Grade der Verdünnung sich ändern. Diese vorläufigen Versuche beweisen, daſs die Wärmewirkung sich erheblich mit dem Grade

Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und Einfluss des Wassers auf Doppelzersetzungen.

der Verdünnung ändert, und dafs mithin auch die chemische Wirkung eine verschiedene sein kann. So entwickelt die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf eine äquivalente Menge von salpetersaurem Natron 218^{cal} für $^1/_{10}$ Lösungen und 539^{cal} für $^1/_{80}$ Lösungen. Umgekehrt findet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf schwefelsaures Natron eine Wärmebindung von 1965 bis 1255^{cal} statt, je nachdem man mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{80}$ Lösungen arbeitet. Dafs hier wirklich eine verschiedene chemische Wirkung stattfindet, folgt auch aus der Wärmewirkung bei Verdünnung eines solchen Gemisches. Gleiche Aeq. Schwefelsäure und salpetersaures Natron in $^1/_{10}$ Lösungen gemischt geben $-90, +45, +169, +338^{cal}$, wenn man auf $^1/_{20}$, $^1/_{40}$, $^1/_{80}$, $^1/_{160}$ verdünnt. Aehnliche Erscheinungen können auch bei der Mischung zweier neutralen Salze stattfinden. Die Mischung gleicher Aeq. von schwefelsaurer Thonerde und essigsaurem Natron giebt eine Wärmebindung, die für eine Verdünnung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{160}$ von -2454 auf -3047^{cal} geht. Dieser Versuch zeigt aufserdem die Unrichtigkeit (1) des angeblichen Princips der Thermoneutralität, wonach die Doppelzersetzung zwischen zwei neutralen Salzen überhaupt von keiner Wärmewirkung begleitet sein sollte. Auch scheint es nicht gleichgültig zu sein, ob man zwei concentrirte Salzlösungen erst mischt und dann verdünnt, oder erst verdünnt und dann mischt. Die Verdünnung nach dem Mischen concentrirter Lösungen scheint nicht so vollständig oder nicht so schnell denselben Gleichgewichtszustand herbeizuführen, wie die Mischung vorher verdünnter Lösungen.

Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser.

L. Pfaundler (2) hat unter Mitarbeitung von J. Hopfner, Fr. Kiechl, A. Pölt und A. Wüstner Unter-

(1) Vgl. Thomsen, diesen Bericht S. 117. — (2) Besondere, gelegentlich der Naturforscherversammlung zu Innsbruck 1869 ausgegebene, Schrift.

suchungen ausgeführt über die bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser freiwerdenden Wärmemengen. Stellt man die bisher vorliegenden Resultate zusammen, nachdem man sie wo nöthig auf gleiche Einheiten reducirt hat, so bemerkt man, daſs dieselben nicht immer gut harmoniren. 1[er] Schwefelsäuremonohydrat SO_3HO entwickelt beim Mischen mit 1, 2, 3 Aequivalenten Wasser HO folgende Anzahl von Wärmeeinheiten :

Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser.

1[er] SO_3HO	Abria	Hess 1840	Hess 1842	Favre und Silbermann 1853	Thomsen 1853	Favre und Quaillard 1860
SO_3HO mit HO . . .	64,2	63,5	77,7	64,7	65,3	66,4
SO_3HO mit 2 HO . . .	94,7	95,3	110,4	94,6	—	99,5
SO_3HO mit 3 HO . . .	113,0	—	—	111,9	111,9	118,8
SO_3HO mit 4 HO . . .	124,2	—	—	122,2	—	130,1
SO_3HO mit 5 HO . . .	131,1	127,1	148,9	130,7	130,3	139,2
SO_3HO mit 6 HO . . .	—	—	—	136,2	—	146,9
SO_3HO mit 7 HO . . .	—	—	—	141,8	—	152,9
SO_3HO mit 8 HO . . .	—	—	—	145,1	—	—
SO_3HO mit 9 HO . . .	—	—	—	148,5	—	—
SO_3HO mit Ueberschuſs von Wasser	—	—	—	148,5	176	—

Pfaundler hat die Wärmemengen gemessen, welche die verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure mit einem genügenden Ueberschuſs von Wasser entwickelten (1) und hieraus die gesuchten Werthe berechnet. Dieser Ueberschuſs wurde so gewählt, daſs jedenfalls alle entwickelbare Wärmemenge entbunden wurde, immerhin aber so klein als möglich, damit die Temperaturerhöhung und damit auch die Genauigkeit der Methode nicht zu gering ausfiele. Dabei war es vortheilhaft, der schlieſslichen Mischung stets dieselbe Zusammensetzung zu geben, weil dann nur eine einzige genaue Bestimmung ihrer Wärmecapacität nöthig

(1) Wie Pfaundler bemerkt ist dieses Verfahren schon eingeschlagen worden von Thomsen; vgl. Jahresber. f. 1853, 31.

Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser.

war, um alle Versuche berechnen zu können. Pfaundler fand es zweckmäfsig, das Hydrat SO_3 120HO als Zusammensetzung der resultirenden Mischung zu nehmen. Die Analyse der Hydrate geschah durch Uebersättigen der abgewogenen Säure (5 bis 10gr) mit einer gewogenen Menge kohlensauren Natrons und Messung des kleinen Ueberschusses des Alkali's mit titrirter Schwefelsäure. Das Hydrat SO_3HO wurde mit besonderer Sorgfalt aus destillirter Säure, die stets unter 100 pC. SO_3HO enthält, durch Auflösen von wasserfreier Säure und Wiederversetzen mit Wasser bis zum richtigen Gehalte dargestellt. Die Hydrate von SO_3 2HO an wurden sämmtlich so dargestellt, dafs man zuerst eine dem berechneten Procentgehalte nahekommende, aber noch etwas zu concentrirte Mischung anfertigte, dieselbe genau analysirte, dann die berechnete Menge Wasser zumischte. Von der so erhaltenen Flüssigkeit wurden 3 bis 6 dünnwandige Glaskugeln für die Mischungsversuche und zwei kleinere zu Controlanalysen gefüllt. Diese Füllung wurde ohne Erhitzung mittelst der Luftpumpe bewerkstelligt. Die Versuche wurden nun auf folgende Weise angestellt: das zu untersuchende Hydrat wurde in zwischen 10 und 50gr wechselnden Gewichtsmengen in dünnwandigen Glaskugeln mit enger Stielröhre eingefüllt, deren Wägung vor und nach der Füllung das Gewicht der Säure und des Glases ergab. Hierauf kam eine dieser Kugeln auf ein kleines flaches Körbchen, welches im Calorimeter hing, und wurde in dem Wasser, dessen Menge so berechnet war, dafs bei der Mischung das Hydrat SO_3 120HO entstehen mufste, so lange hin und her bewegt, bis man sicher sein konnte, dafs Säure und Wasser gleiche Temperatur angenommen hatten. Jetzt wurde das Thermometer abgelesen und sogleich die Kugel zerbrochen. Die Säure vermischte sich beim Umrühren in weniger als einer Secunde mit der ganzen Flüssigkeit und das Thermometer stieg rasch, um dann sehr bald fest stehen zu bleiben, da wegen der grofsen Mengen der an-

gewendeten Flüssigkeiten und der kurzen Dauer des Versuches der Einfluſs der umgebenden Luftschichten ganz und gar unmerklich war.

Wärmeentwickelung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser.

Aus den so erhaltenen Beobachtungswerthen hat Pfaundler die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate berechnet :

Formel	Mit einem Ueberschuſs von Wasser entwickelte Wärmemenge		Freiwerdende Wärmemenge beim Entstehen des angeschriebenen Hydrats aus 1 Gramm Monohydrat	Freiwerdende Wärmemenge beim Zusatz je eines Aequivalents Wasser zu 1 Gramm Monohydrat
	per Gramm der Substanz	per Gramm in der Substanz enthaltenen Monohydrates		
SO_3HO	181,16	181,16	0	0
$SO_3\,1^1/_2HO$	130,66	142,69	38,47	—
$SO_3\,2HO$	94,15	111,44	69,72	69,72
$SO_3\,2^1/_2HO$	73,06	93,19	87,97	—
$SO_3\,3HO$	56,84	77,72	103,44	33,72
$SO_3\,3^1/_2HO$	47,05	68,66	112,50	—
$SO_3\,4HO$	40,15	62,31	118,85	15,41
$SO_3\,5HO$	28,50	49,43	131,73	12,88
$SO_3\,6HO$	21,04	40,36	140,80	9,07
$SO_3\,7HO$	15,73	33,07	148,09	7,29
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$SO_3\,120HO$	0	0	181,16	—

Die in der vorletzten Columne enthaltenen Zahlen sind unmittelbar vergleichbar mit den vorhin angeführten Werthen der früheren Beobachter.

Wärmewirkungen bei doppelten Umsetzungen.

Berthelot und Louguinine (1) haben, behufs der mehr unmittelbaren Bestimmung der Wärmevorgänge bei organischen Reactionen als solche die von Favre und Silbermann (2) ermittelten Verbrennungswärmen gewähren (3), die Wärmewirkungen bei doppelten Um-

(1) Compt. rend. LXIX, 626; J. pharm. [4] XI, 353, 433; Bull. soc. chim. [2] XIII, 292; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 641. — (2) Jahresber. f. 1852, 17 ff. — (3) Berthelot, Jahresber. f. 1865, 58 ff.

Wärmewirkungen bei doppelten Umsetzungen.

setzungen untersucht, welche in kurzer Zeit und bei gewöhnlicher Temperatur sich vollenden ohne Nebenproducte zu liefern. Die zunächst erhaltenen Ergebnisse betreffen die Bildung der Säurechloride und Säureanhydride. Zu den Versuchen diente ein Calorimeter aus Platin, welches 600^{gr} Wasser fassen konnte, mit einem Deckel verschlossen wurde und von allen Seiten mit Baumwolle und einer silbernen Hülle umgeben war. Die angewandten Thermometer mit willkürlicher Scala zeigten $^1/_{200}{}^0$ an. Der Nullpunkt derselben wurde nach jedem Versuche festgestellt, ebenso der absolute Werth eines Grades; aufserdem wurden sie mit Regnault's Musterthermometern verglichen. Im Allgemeinen wurde das mit Wasser oder mit verdünnter Alkalilösung gefüllte Calorimeter gewogen, dann direct und in einer geeigneten Tiefe das Säurechlorid oder die verdünnte Säurelösung eingetragen und durch eine schliefsliche Wägung das Gewicht bestimmt und durch alkalimetrische Versuche controlirt. Die Massen des Calorimeters, des Glases und des Quecksilbers des Thermometers waren durch besondere Wägungen bekannt und ihr gesammter calorimetrischer Wasserwerth betrug etwa $^1/_{100}$ des angewandten Wassers. Die Correction wegen des Erkaltens blieb fast immer geringer als $^1/_{100}$, zuweilen sogar als $^1/_{1000}$ der ganzen Temperaturerhöhung. Es wurde mit hinreichend grofsen Wassermengen gearbeitet, um die einer gröfseren Verdünnung und der Verschiedenheit der specifischen Wärmen des Wassers und der Lösungen entspringenden Fehler vernachlässigen zu können.

Zersetzung des Acetylchlorids durch Wasser. Für ein Aeq. = $78{,}5^{gr}$ Chloracetyl berechnen sich im Mittel von drei Bestimmungen 23300^{cal}. Die Auflösungswärme von ein Aeq. Salzsäuregas ergab sich im Mittel von vier Versuchen zu 17430^{cal} (1), diejenige von ein Aeq. krystallisir-

(1) Favre soll nach Berthelot und Louguinine die Zahl 17500

barer geschmolzener Essigsäure zu etwa 400^{cal}. Demnach ist die bei der Umsetzung $C_4H_3O_2Cl + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + HCl$ entwickelte Wärme = 23300 — 17400 — 400 = 5500^{cal}, wenn man die einzelnen Körper in ihrer gewöhnlichen Form voraussetzt.

Wärmewirkungen bei doppelten Umsetzungen.

Die Verbindungswärme von ein Aeq. Chlorwasserstoffsäure mit ein Aeq. Kali in verdünnten Lösungen betrug im Mittel aus zwei Versuchen, übereinstimmend mit Favre und Silbermann (1), 15700^{cal}, welche Zahl sich unter Berücksichtigung der spec. Wärme von Chlorkaliumlösungen (2) zurückführt auf 14900^{cal}. *Die Verbindungswärme von ein Aeq. Essigsäure mit Kali* betrug im Mittel von drei Versuchen 14100^{cal}, welche Zahl sich unter Berücksichtigung der spec. Wärme von Lösungen des Kaliumacetats zurückführt auf ungefähr 13400.

Zersetzung des Acetylbromids durch Wasser. Für ein Aeq. berechnen sich als Mittel von drei Bestimmungen ebenfalls 23300^{cal}. Die Auflösungswärme von ein Aeq. Bromwasserstoffgas ergab sich im Mittel von vier Versuchen zu 21150^{cal} (3). Demnach ist die bei der Umsetzung $C_4H_3O_2Br + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + HBr$ entwickelte Wärme = 23300 — 21150 — 400 = 1800^{cal}, wenn man die einzelnen Körper in ihrer gewöhnlichen Form voraussetzt.

Zersetzung des Acetyljodids durch Wasser. Für ein Aeq. berechnen sich als Mittel von drei Bestimmungen 21400^{cal}. Doch dauerte diese Umsetzung gegen $^1/_4$ Stunde, wodurch eine Correction wegen der Abkühlung im Betrag von $^1/_{40}$ des Gesammtwerths nöthig wurde. Die Auflösungswärme von ein Aeq. Jodwasserstoff ergab sich im

haben, nach Jahresber. f. 1853, S. 12 ist aber die Favre'sche Zahl 16410. — (1) Jahresber. f. 1853, 20. — (2) Vgl. Schüller, diesen Bericht S. 94. — (3) Favre giebt 19100, vgl. Jahresber. f. 1853, 12; Berthelot und Louguinine vermuthen, daſs Derselbe mit concentrirteren Lösungen gearbeitet habe.

Wärmewirkungen bei doppelten Umsetzungen.

Mittel von drei Versuchen zu 19570^{cal} (1). Demnach ist die bei der Umsetzung $C_4H_8O_2J + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + HJ$ entwickelte Wärme $= 21400 - 19570 - 400 = 1800^{cal}$, wenn man die einzelnen Körper in ihrer gewöhnlichen Form voraussetzt.

Zersetzung des Butyrylbromids durch Wasser. Für ein Aeq. ergaben sich 27000^{cal}. Doch dauerte die Einwirkung fast eine Stunde und stieg die wegen des Erkaltens anzubringende Correction auf $^1/_6$ des Gesammtwerths. Es wurde deshalb das Ergebniſs durch die Umsetzung mit verdünnter Kalilösung controlirt, welche für ein Aeq. 56100^{cal} gab. Zieht man hiervon ab die im Mittel von zwei Versuchen 14950^{cal} betragende Verbindungswärme der Buttersäure mit Kali in verdünnten Lösungen und die nach Favre (2) 15500^{cal} betragende Verbindungswärme verdünnter wässeriger Bromwasserstoffsäure mit Kali, so ergeben sich als Umsetzungswärme des Butyrylchlorids mit Wasser indirect 25650^{cal}. Das Mittel des directen und indirecten Werthes beträgt also 26300^{cal}. Die Lösungswärme von ein Aeq. Buttersäure in Wasser betrug etwa 600^{cal}. Demnach ist die bei der Umsetzung $C_8H_7O_2Br + H_2O_2 = C_8H_8O_4 + HBr$ entwickelte Wärme $26300 - 21150$ (3) $- 600 = 4650^{cal}$, wenn man die einzelnen Körper in ihrem gewöhnlichen Zustand voraussetzt.

Zersetzung des Essigsäureanhydrids durch Wasser. Für ein Aeq. $= 102^{gr}$ ergaben sich als Mittel aus zwei Versuchen 12800^{cal}. Die wegen der eine Stunde langen Dauer der Umsetzung erforderliche Correction bezüglich des Erkaltens betrug $^1/_{14}$ des Gesammtwerths. Daher ergeben sich nach Abzug der Lösungswärme der Essigsäure für die Umsetzung $(C_4H_3O_3)_2 + H_2O_2 = 2\ C_4H_4O_4$ 12000^{cal}.

(1) Favre giebt 18900, vgl. Jahresber. f. 1858, 12; Berthelot und Louguinine vermuthen, daſs derselbe weniger verdünnte Lösungen angewandt habe. — (2) Jahresber. f. 1858, 21. — (3) Vgl. S. 127 dieses Berichts.

Mit Hülfe der vorstehenden thermischen Versuchsergebnisse leiten Berthelot und Louguinine die positive oder negative Wärmeentwicklung für eine Anzahl von Reactionen ab, welche auf Säureanhydride und Chloride Bezug haben und schliefsen hieraus auf Möglichkeit oder Unmöglichkeit der betreffenden Umsetzungen (1).

Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

J. Thomsen (2) hat die von L. Hermann (3) angestellten Versuche zur Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen einer Kritik unterworfen, der gegenüber Ad. Baeyer (4) das Unternehmen Hermann's in Schutz nimmt, wenn schon Er dasselbe bei der geringen Anzahl von beobachteten Verbrennungswärmen für verfrüht hält.

Eigenschaften explosiver Körper.

F. A. Abel (5) weist durch viele Versuche mit verschiedenen explosiven Substanzen nach, dafs die Schnelligkeit, die Art und das Resultat der Umwandlung derselben sich mit den Umständen ändert, deren Zusammentreffen den chemischen Vorgang hervorruft. Derselbe kommt zu dem Schlufs, dafs die von der Zündmasse, dem Schiefspulver oder Knallquecksilber entwickelte Wärmemenge nicht die Bedingung ist für die Heftigkeit der Detonationen des Nitroglycerins und der Schiefsbaumwolle. Letztere konnte selbst durch Anwendung einer relativ grofsen Menge von Jodstickstoff nicht zur Explosion gebracht werden, durch Chlorstickstoff erst dann, als die Detonation von 3,25gr des letzteren unter Wasser erfolgte. Nach Abel ist die Leichtigkeit der Uebertragung einer Explosion auf andere Körper von dem Synchronismus der jede Explosion begleitenden Schwingungen bedingt.

(1) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1867, 73. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 482; Chem. Centr. 1869, 789; Zeitschr. Chem. 1869, 716. — (3) Jahresber. f. 1868, 62. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 576; im Ausz. Chem. Centr. 1869, 1024; Zeitschr. Chem. 1869, 716. — (5) Compt. rend. LXIX, 105; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 395; im Ausz. Instit. 1869, 250.

Messung der explosiven Eigenschaften des Chlorstickstoffs.

H. Sainte-Claire Deville und P. Hautefeuille (1) haben unter Benutzung mehrerer von Favre gegebenen Beobachtungswerthe die Verbindungswärme des Chlors mit Stickstoff zu NCl_3 bestimmt nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich 1) durch Behandlung des salzsauren Ammoniaksalzes mit Chlor und 2) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf das Ammoniaksalz. Nach der ersten Methode fanden Dieselben die Verbindungswärme, bezogen auf die Elemente in Gasform, zwischen —37766 und — 37794 Cal. für ein Aeq.; nach der zweiten, welche mehr Vorzüge bot, zwischen —38751 und — 38204, im Mittel zu — 38478 Cal. Deville und Hautefeuille überzeugten sich durch Zersetzung einer bestimmten Menge Chlorstickstoff vermittels einer stark salzsauren normalen Lösung von arseniger Säure, dafs dessen Zusammensetzung wirklich der Formel NCl_3 entspricht, wie in den Berechnungen der Verbindungswärme vorausgesetzt war. Nach den gefundenen Werthen würde bei der Detonation des Chlorstickstoffs zu einem dem seinigen gleichen Gasvolum die Temperatur sich auf 2128° und der Druck auf 5361 Atmosphären erheben, bei der Detonation an der Luft, unter einem Druck von 760^{mm}, würde die Temperatur des Chlors und Stickstoffs 1698° sein. Nach Abel detonire der Chlorstickstoff an freier Luft auf einem Uhrglas ohne letzteres zu zerbrechen, während dagegen unter einer dünnen Wasserschichte in einer äufserst kurzen Zeit von der Gewichtseinheit die der Verbindungswärme entsprechende potentielle Energie von 135280 Kilogramm-Meter entwickelt werde.

Wärmeentwicklung bei Explosion der Glasthränen.

L. Dufour (2) hat durch eine ausgedehnte Untersuchung der Wärmeentwicklung bei Explosion der Glas-

(1) Compt. rend LXIX, 152; Instit. 1869, 258; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 431. — (2) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 125; im Ausz. Compt. rend. LXVIII, 398; Phil. Mag. [4] XXXVII, 478.

thränen gefunden, dafs die Temperatur des entstehenden Glaspulvers diejenige der Glasthränen im Mittel um 0,30° überstieg. Derselbe schreibt diese Wärmeentwicklung der die Explosion begleitenden Molecularbewegung zu, welche Er mit derjenigen gespannter Metallfäden bei der plötzlichen Rückkehr zu ihrer ursprünglichen Länge vergleicht.

Thermochemische Untersuchungen.

Berthelot (1) hat in einer umfangreichen Abhandlung die von Ihm (2) seit 5 Jahren über verschiedene thermochemische Fragen veröffentlichten Mittheilungen zusammengestellt, als Fortsetzung der von Ihm (3) 1865 gegebenen Untersuchungen. Die I. Abtheilung handelt von den *Reactionen mit Wärmebindung oder Wärmeentbindung* und betrachtet des Näheren 1) die unter Wärmebindung gebildeten Verbindungen; 2) die doppelten Zersetzungen; 3) die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure; 4) die Gährung und die Constitution des Zuckers; 5) verschiedene Verbindungen welche bei ihrer Zersetzung Wärme entbinden; 6) die Bildung des Stickoxyduls und die Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks; 7) die chemische Wirkung des Lichts; 8) die Contactwirkungen; 9) die Umwandlung in isomere Körper; 10) den Einflufs des Drucks auf chemische Erscheinungen; 11) die Temperaturänderungen bei der Mischung von Flüssigkeiten; 12) einen allgemeinen Grundsatz bei chemischen Reactionen. Die II. Abtheilung handelt vom *Gleichgewicht bei den durch Hitze vor sich gehenden Reactionen* und betrachtet des Näheren 1) die Zersetzung organischer Verbindungen durch Hitze; 2) die Wirkung des electrischen Funkens auf Sumpfgas; 3) die Vereinigung des freien Stickstoffs mit Acetylen und die directe Synthese der

(1) Ann. chim. phys. [4] XVIII, 5 bis 201. — (2) Vgl. die seitherigen Jahresberichte und auch diesen Bericht S. 19, 27, 28, 125. — (3) Ann. chim. phys. [4] VI, 290 bis 464.

Cyanwasserstoffsäure; 4) die Bildung und Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs; 5) das chemische Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; 6) die Spectralanalyse einiger Gasmischungen im Gleichgewicht; 7) den Einflufs des Drucks auf das chemische Gleichgewicht und insbesondere auf die Einwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff.

Thermochemie.

A. Naumann (1) hat in einer besonderen Schrift den Versuch gemacht, in möglichst faſslich und elementar gehaltener Darstellung die neueren Anschauungen über das Wesen der Wärme und die hieraus sich ableitenden Ergebnisse als Grundlage für eine möglichst einheitliche Darlegung der Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Erscheinungen zu verwerthen. Der eingehendsten Betrachtung war die chemische Zersetzung durch Hitze fähig, weil dieselbe einen verhältnifsmäfsig einfachen chemischen Vorgang darstellt, bei welchem nur ein einziger Körper und die Bewegungszustände seiner Bestandtheile zu berücksichtigen sind. Von verwickelteren chemischen Vorgängen konnten unter sonst gleichen Verhältnissen diejenigen näher untersucht werden, welche sich auf gasförmige Körper beziehen, weil die mechanische Wärmetheorie selbst gerade über den Gaszustand die ausgebildetsten Vorstellungen besitzt.

Zweiter Satz der mechanischen Wärmetheorie und chemische Lösung.

J. Loschmidt (2) beleuchtet den zweiten Satz der mechanischen Wärmetheorie und untersucht die Anwendbarkeit desselben auf den Procefs der chemischen Lösung.

Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks.

A. Horstmann (3) hat aus Versuchen über die Dampfspannung des Salmiaks, bei welchen aber, wie Derselbe bemerkt, die Temperaturbestimmungen Fehler von mehreren Graden enthalten, die in der ersten Columne

(1) Grundrifs der Thermochemie, Braunschweig 1869. — (2) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 395; im kurz. Ausz. Instit. 1869, 159. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 137; Zeitschr. Chem. 1869, 371; Bull. soc. chim. [2] XIII, 35.

Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks.

der folgenden Tabelle verzeichneten Dampfspannungen abgeleitet. Da sich hierbei die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Drucke abhängig zeigte, wie die Verdampfung von Flüssigkeiten, so hat Horstmann aus der Spannungscurve die Verdampfungswärme berechnet nach der bekannten Formel der mechanischen Wärmetheorie $R = AT\ (s - \sigma)\ \frac{dp}{dt}$ — worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, σ und s die Volume der Gewichtseinheit des verdampfenden Körpers vor und nach der Verdampfung bezeichnen — unter Vernachlässigung von σ, welches gegen s sehr klein ist, und unter der Annahme, daſs der Salmiak bei der Verdampfung vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfalle :

p	t	$\frac{dp}{dt}$	R
340°	778,1mm	19,39mm	698,9cal
300	259,5	7,83	739,1
260	68,7	2,51	774,1
220	13,7	0,61	801,6

Marignac (1) fand die Verdampfungswärme ebenfalls nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff zwischen 617 und 818, im Mittel 706cal. Ist die Dichte d des Salmiakdampfes gröſser als die eines Gemisches von Ammoniak und Chlorwasserstoff (= 0,925), so ist R mit $\frac{0,925}{d}$ zu multipliciren. Wäre z. B. bei der Verdampfung unter gewöhnlichem Druck d = 1,01, wie sie Deville (2) für 360° angiebt, so fände sich R = 640,0 statt 698,9.

(1) Jahresber. f. 1868, 71. — (2) Deville und Troost, Jahresber. f. 1863, 17.

Anwendung der Dissociation für pyrometrische Messungen.

A. Lamy (1) schlägt ein auf die Dissociation insbesondere des kohlensauren Kalks (2) sich gründendes Pyrometer vor. Als Mafsstab für die Temperatur dient die mit derselben wachsende Dissociationsspannung. Das Pyrometer besteht aus einem auf beiden Seiten glasirten Porcellanrohr, welches an dem einen dem Feuer auszusetzenden Ende geschlossen ist und Kalkspath oder gepulverten weifsen Marmor enthält, während das andere Ende mit einer zweischenkeligen, Quecksilber enthaltenden Glasröhre, also mit einem Manometer, in Verbindung steht. Das an den meisten der in der Industrie verwendeten Oefen leicht anzubringende Instrument giebt die Temperatur, von beiläufig 800° beginnend, durch bloses Ablesen an und das Manometer kann in beliebiger Entfernung angebracht werden, weil seine Angaben nur von den Maximalspannungen abhängen. Das Marmorpyrometer gewinnt an Empfindlichkeit in dem Mafse, als die Temperatur sich erhöht.

Dissociation der flüssigen Schwefelsäure.

W. Dittmar (3) hat im Anschlufs an die Versuche von Marignac (4), wonach der beim Einkochen von wässeriger Schwefelsäure bis zu constanter Zusammensetzung bleibende Rückstand die Zusammensetzung $H_2SO_4 + {}^1/_{12} H_2O$ besitzt, eine synthetisch dargestellte reine Säure von nahezu 100 pC. Gehalt an H_2SO_4 bezüglich ihres Verhaltens bei der Destillation unter höherem und unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. P bedeutet den Druck im Inneren des Destillationsapparats in Cmtr. Quecksilber; A das Aequivalent,

(1) Compt. rend. LXIX, 347; Dingl. pol. J. CXCIV, 209; Pogg. Ann. CXLI, 304; J. pr. Chem. CVII, 382; Anzeige in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 556, 615; Instit. 1869, 241. — (2) Vgl. Debray, Jahresber. f. 1867, 85. — (3) Zeitschr. Chem. 1870, 1 (der chem. Section der Niederrhein. Gesellschaft mitgetheilt am 10. Juli 1869); Chem. Soc. J. [2] VII, 446; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 717; Chem. News XX, 258. — (4) Jahresber. f. 1853, 325.

d. h. die 40 Thln. Anhydrid entsprechende Menge der als Destillationsrückstand erhaltenen Säure, also derjenigen Schwefelsäure, welche unter P^mm Druck ohne Zusammensetzungsänderung kocht.

Dissociation der flüssigen Schwefelsäure.

Nr.	P	A bestimmt mit NaHΘ	A bestimmt mit $Na_2CΘ_3$	von Marignac gefunden
1	3-5^mm	49,6 49,4	—	
2	2,8	—	49,41 49,53	
3	3,0	49,4	49,47	
4	37	49,6		
5	35	49,5		
6	73-76	49,6		49,75
7	76,6	49,6	49,70	
8	166	—	49,88	
9	181	—	49,78	
10	214	—	49,82	

Demnach bleibt trotz der weiten Grenzen, innerhalb deren sich P ändert, doch A nahezu constant und zeigt den der Marignac'schen Säure entsprechenden Werth. Indessen sei es doch unverkennbar, daſs das Aequivalent der Säure, wenn auch sehr langsam, mit dem Druck wachse, d. h. daſs die Säure $H_2SΘ_4 + {}^1/_{12}H_2Θ$, welche beim Sieden unter gewöhnlichem Atmosphärendruck eine so groſse Beständigkeit zeigt, bei der Destillation unter geringerem Druck unter Abgabe von Wasser, und bei höherem unter Verlust von $SΘ_3$ zersetzt werde. Aber selbst wenn dieſs nicht der Fall wäre, so würde aus der Beständigkeit der Flüssigkeitsmasse von der Zusammensetzung $H_2SΘ_4 + {}^1/_{12}H_2Θ$ bei der Destillation noch lange nicht die Existenz eines chemischen Moleculs von der ungewöhnlichen Zusammensetzung $12SΘ_3 . 13H_2Θ$ folgen. Die vorliegenden Thatsachen lieſsen sich vielmehr ganz gut erklären, ohne daſs man aufhöre $H_2SΘ_4$ als die im Molecül beständigste Verbindung von $H_2Θ$ und $SΘ_3$ anzusehen.

Dissociation der flüssigen Schwefelsäure.

Da diese Verbindung im Dampfzustand wenigstens oberhalb einer gewissen Temperatur nicht bestehen könne, sondern in SO_3 und H_2O zerfalle, so lasse sich ganz wohl annehmen, dafs in flüssiger Schwefelsäure, selbst bei noch weit unter dem Kochpunkt liegenden Temperaturen, ein erheblicher Bruchtheil der vorhandenen Molecüle bereits die Temperatur, den Bewegungszustand, angenommen habe, bei dem SO_3 und H_2O sich trennen müssen. Die isolirten Molecüle SO_3 und H_2O würden sich auf ihren Wanderungen meist mit H_2SO_4-molecülen zu Verbindungen wie $H_2SO_4 . x SO_3$ und $H_2SO_4 . y H_2O$ vereinigen. Wenn man nun annähme, dafs von diesen complicirteren Molecülen die letzteren beständiger seien als die ersteren, so müfsten bei der Destillation der Säure die Molecüle SO_3 im Dampf um so mehr überwiegen, je höher die Temperatur, d. h. je höher der Druck ist, unter dem das Sieden stattfindet.

Diathermansie.

Nur wenige Stoffe sind bekannt, welche auch in dickeren Schichten einen gröfseren Antheil der von Kohlenrufs bei 100° ausgestrahlten Wärme hindurchlassen, nämlich : Steinsalz, Flufsspath, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Jod in Auflösung, Brom, Sylvin. Diese Stoffe sind zum Theil Elemente, anderentheils Chlor-, Fluor-, Schwefelverbindungen. K. Schultz-Sellack (1) hat nun gefunden, dafs nicht nur alle Chlorverbindungen, sondern auch Brom-, Jod-, Fluorverbindungen der einfachen Stoffe, und auch eine Anzahl Sulfide, welche in dem für diese Untersuchung geeigneten Zustand erhalten werden konnten, einen beträchtlichen Theil der Kohlenrufswärme hindurchlassen. Folgende Zahlen geben die durchgelassene Wärmemenge procentisch auf den Werth der directen Strah-

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 745; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 54; Phil. Mag. [4] XXXIX, 396 ; etwas ausführlicher in Pogg. Ann. CXXXIX, 182; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 475.

Diathermansie.

lung aus den Ablenkungen des Spiegelgalvanometers berechnet.

Durchstrahlte Substanz	Dicke	Durchgehende Wärmemenge	
		Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
Chlorsilber, $AgCl$	3mm	46 p. C.	80 p. C.
Bromsilber, $AgBr$	3	45	42
Bromkalium, KBr	3	16	13
Jodkalium, KJ	3	11	10
Kryolith, $Al_2Na_6Fl_{12}$	10	7	23
Zinkblende, ZnS	5	29	23
Schwefelarsen mit Schwefel, As_2S_3	0,8	21	26
	8	8	12
Glasiges Selen	0,4	50	36
	3	16	5

Die meisten Substanzen waren nicht völlig homogen, so dafs ein Theil der Wärme auch durch Diffusion und Reflexion verloren gehen mufste.

Eine Anzahl flüssiger Verbindungen und Auflösungen von Stoffen, welche fest nicht im geeigneten Zustande erhalten werden konnten, wurden in einem mit planparallelen 2mm dicken Steinsalzplatten verschlossenen Glasgefäfs in 8mm dicker Schicht untersucht. Folgende Zahlen geben die durch das gefüllte Gefäfs hindurchgehende Wärme in Procenten von der durch das leere Gefäfs hindurchgehenden Menge, ergeben also eben so wenig wie die in der ersten Tabelle aufgeführten absolute Werthe der Absorption.

Durchstrahlte Substanz	Durchgehende Wärme	
	Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
Zinnchlorid, $SnCl_4$	44 p. C.	80 p. C.
Schwefelchlorid, SCl_2	41	95
Schwefelkohlenstoff, CS_2	50	51
10 Thl. Phosphor in 1 Thl. Schwefelkohlenstoff	52	57
1,5 „ Zinnjodid, SnJ_4, in 1 Thl. „	44	47
1 Thl. Dreifach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, in 4 Thl. Schwefelkohlenstoff	5	38
Chloroform, $CHCl_3$	2	30
Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	0	12
Aethyljodid, C_2H_5J	0	12

Die Haloïdverbindungen complexer Radicale scheinen die Eigenschaft der Haloïdverbindungen der Elemente, in fester oder flüssiger Form für die Kohlenrufswärme von 100° theilweise diatherman zu sein, nicht zu theilen.

Diathermanie des Sylvins

H. Knoblauch (1) kommt durch Untersuchungen über den Durchgang der strahlenden Wärme durch Sylvin (2) zu folgenden Ergebnissen : Das Chlorkalium, Sylvin, ist eine thermisch farblose Substanz, welche bei glatter Oberfläche jeder Art von Wärme eine gleiche Durchstrahlung gestattet, die Verschiedenheit der Wärmestrahlen möge davon herrühren, dafs dieselben von ungleichen Wärmequellen ausgegangen, von verschiedenartigen diathermanen Platten hindurchgelassen oder von ungleichen rauhen Flächen zurückgeworfen sind. Ein Mattschleifen der Oberfläche führt eine Ungleichheit dieses Durchgangs herbei, indem es denselben um so mehr beeinträchtigt, je mehr die Wärmestrahlen dem Parallelismus sich nähern. Die Brechung durch ein Chlorkalium-Prisma läfst das Maximum der Wärme im dunkeln Raum neben dem Roth auftreten, von wo aus dieselbe nach beiden Seiten hin, jedoch langsamer im sichtbaren als im unsichtbaren Theile abnimmt. Auf Chlorkalium-Platten gezogene Gitter sind geeignet, die Wärmeinterferenz in durch die Absorption nicht getrübten Intensitätsverhältnissen darzustellen.

Emission und Absorption der Wärme.

G. Magnus (3) theilt als wesentliche Ergebnisse einer über Emission und Absorption der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärme folgende mit : 1) Die verschiedenen Körper strahlen, bis 150° erhitzt, verschiedene Arten von Wärme aus; 2) es giebt Körper, die nur eine

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 66; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 474; N. Arch. ph. nat. XXXIV, 272. — (2) Vgl. Magnus, Jahresber. f. 1868, 79. — (3) Berl. Acad. Ber. 1869, 482; Pogg. Ann. CXXXVIII, 333; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 403; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 434; Instit. 1869, 382; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 51; Sill. Am. J. [2] L, 105.

Emission und Absorption der Wärme.

Wärmeart aussenden, andere, die viele ausstrahlen; 3) zu den ersteren gehört das Steinsalz wenn es ganz rein ist. Ebenso wie der glühende Dampf desselben oder des einen seiner Bestandtheile, des Natriums, nur eine Farbe ausstrahlt, ebenso sendet es selbst bei 150° nur eine Art von Wärme aus. Es ist monothermisch wie sein Dampf monochromatisch ist; 4) das Steinsalz absorbirt die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in großer Menge und stärker als die des Sylvins und andere Wärmearten. Es läßt daher nicht, wie Melloni (1) und wie Knoblauch (2) behaupten, alle Wärmearten gleich gut durch; 5) die Absorption durch Steinsalz nimmt mit der Dicke der absorbirenden Platte zu; 6) die große Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, daß es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbirt, und daß fast alle anderen Körper bei der Temperatur von 150° Wärme aussenden, die nur einen kleinen Theil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet; 7) Sylvin, Chlorkalium, verhält sich ähnlich wie das Steinsalz, ist aber nicht in gleichem Maße monothermisch. Auch bei diesem ist die Analogie mit seinen glühenden Dämpfen oder denen des Kaliums vorhanden, das bekanntlich ein fast continuirliches Spectrum liefert; 8) der Flußspath absorbirt die reine Steinsalzwärme fast vollständig. Man sollte deshalb erwarten, daß die Wärme, die er aussendet, auch stark vom Steinsalz absorbirt werde. Es gehen indeß 70 pC. derselben durch eine Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke. Mit Rücksicht auf die Summe der Wärme, die der Flußspath aussendet und die mehr als dreimal größer als die vom Steinsalz ist, ließe sich diese Erscheinung wohl er-

(1) Jahresber. f. 1854, 73; f. 1853, 101; siehe auch Jahresber. f. 1850, 64. — (2) Jahresber. f. 1864, 20.

Emission und Absorption der Wärme.

klären, doch bedarf diefs noch weiterer Untersuchung; 9) wenn es möglich wäre von der bei 150° ausgestrahlten Wärme ein Spectrum zu entwerfen, so würde, wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper wäre, diefs Spectrum nur ein Band enthalten; wäre Sylvin zur Ausstrahlung benutzt, so würde das Spectrum ausgedehnter sein, aber doch nur einen kleinen Theil von dem Spectrum einnehmen, das durch die von Kienrufs ausgestrahlte Wärme entstehen würde.

Reflexion der Wärme.

G. Magnus (1) hat die Reflexion der Wärme an der Oberfläche von Flufsspath und anderen Körpern untersucht, um zu sehen, inwieweit ähnliche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf die Absorption und den Durchgang der Wärme bei Körpern beobachtet sind, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen. Schon La Provostaye und Desains (2) haben gezeigt, dafs die Wärme aus den verschiedenen Theilen des Spectrums durch metallische Oberflächen verschieden reflectirt wird. Jetzt wo man in dem Steinsalz eine Substanz hat, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet, und auch andere Körper kennt, die bei der Temperatur von 150° eine beschränkte Zahl von Wellenlängen ausstrahlen (3), war es möglich Versuche über die Reflexion von nicht metallischen Oberflächen anzustellen. Es hat sich dabei ergeben, dafs von diesen die verschiedenen Arten der Wärme oder Wellenlängen in sehr verschiedenem Mafse reflectirt werden. Als eines der auffallendsten Beispiele führt Magnus das Reflexionsvermögen des Fufsspaths an. Von der Wärme, welche sehr verschiedene Substanzen ausstrahlen, werden

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 675; Pogg. Ann. CXXXVIII, 174; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 405; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVI, 169; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 435. — (2) Jahresber. f. 1849, 44; f. 1850, 70. — (3) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

unter einem Winkel von 45° zwar nicht gleiche, aber nur wenig verschiedene Mengen reflectirt, und zwar von Silber 83 bis 90 pC.; Glas 6 bis 14; Steinsalz 5 bis 12; Flufsspath 6 bis 10 pC. Von der Wärme des Steinsalzes aber reflectirt der Flufsspath 28 bis 30 pC., während Silber, Glas und Steinsalz von dieser Wärme nicht gröfsere Antheile als von den übrigen Wärmearten zurückwerfen. Von der Wärme des Sylvins reflectirt der Flufsspath 15 bis 17 pC. Während man früher die Wärmequellen nur nach ihrem Wärmegrad unterschied und wufste, dafs mit zunehmender Temperatur die Mannigfaltigkeit der ausgestrahlten Wärmelängen zunimmt, hat sich jetzt herausgestellt, dafs auch bei einer und derselben Temperatur, und zwar bei einer, die sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, bei 150° die verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Wärmearten aussenden. Daher würde ein Auge, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, alle Gegenstände, ohne dafs sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken.

Reflexion der Wärme.

G. Magnus (1) hat einige Versuche angestellt über die Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche zur Prüfung der von Leslie, nicht ohne eigene Bedenken, ausgesprochenen, von Melloni erneuten und später von Knoblauch bestätigten Behauptung, dafs die veränderte Ausstrahlung nur auf einer Aenderung der Dichtigkeit der Oberflächenschicht beruhe. Derselbe ist der Ansicht, dafs die Vermehrung der Ausstrahlung bei rauher Oberfläche wesentlich von der Brechung abhängt, welche die Wärme bei ihrem Austritt aus der Oberfläche des strahlenden Körpers erleidet. Er erläutert diesen Ein-

Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche.

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 713; Phil. Mag. [4] XXXIX, 445; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVIII, 64; Ann. chim. phys. [4] XIX, 474.

Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche.

flufs für die verschiedenen Gestalten der Oberfläche und kommt dabei zu folgendem Schlufs. Je gröfser der Brechungsexponent der Wärme zwischen der ausstrahlenden Substanz und der Luft ist, um so geringer ist die Ausstrahlung aus der ebenen Oberfläche, und dann nimmt die Menge der nach Innen reflectirten Wärme zu. Ohne Zweifel haben die Metalle einen sehr grofsen Brechungsexponenten. Defshalb reflectiren sie die von Aufsen kommenden Strahlen und lassen nur wenig davon eindringen, und defshalb reflectiren sie auch die aus dem Inneren kommenden nach Innen und lassen nur wenig davon austreten. Gröfsere Unebenheiten der ausstrahlenden Fläche haben nur unbedeutende Aenderungen der Ausstrahlung zur Folge. Eine solche tritt nur ein, wenn die Krümmungsradien sehr klein sind und sich sehr stark ändern, und wenn die ausstrahlende Substanz wenig diatherman ist. Im Allgemeinen kann zwar die Rauhigkeit der Oberfläche sowohl eine Steigerung als eine Verminderung der Ausstrahlung bewirken, aber wenn die Unebenheiten sehr fein und sehr tief sind, so tritt bei wenig diathermanen Substanzen, wie die Metalle, fast stets eine Steigerung ein. Ist ein sehr feines Pulver derselben Substanz auf der ausstrahlenden Fläche befindlich, so steigert diefs die Ausstrahlung bedeutend, nicht nur bei wenig diathermanen Körpern wie die Metalle, sondern auch bei stark diathermanen, z. B. beim Steinsalz.

Widerstand von Flüssigkeiten gegen Wärmeleitung.

F. Guthrie (1) hat mittels eines besonderen, Diathermometer genannten, Apparats den Widerstand verschiedener Flüssigkeiten gegen den Durchgang der Wärme durch Leitung verglichen :

(1) N. Arch. ph. nat. XXXV, 201 aus Lond. R. Soc. Proc. XVII, 234; Phil. Mag. [4] XXXVII, 468; Instit. 1869, 310.

Widerstand von Flüssigkeiten gegen Wärmeleitung.

	Specifischer Widerstand		Specifischer Widerstand
Wasser	1	Butylalkohol . . .	10,00
Glycerin	3,84	Amylacetat . . .	10,00
Essigsäure	8,38	Amylamin	10,14
Aceton	8,51	Amylalkohol . . .	10,23
Aethyloxalat . . .	8,85	Terpentinöl . . .	11,75
Fischthran . . .	8,85	Butylnitrat	11,87
Alkohol	9,08	Chloroform	12,10
Aethylacetat . . .	9,08	Kohlenstoffbichlorid .	12,92
Nitrobenzol	9,86	Aethylbromid . . .	13,16
Amyloxalat . . .	10,06	Amyljodid . . .	13,27.

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers nehme mit der Temperatur zu. Jedes in Wasser gelöste Salz vermehre die Leitungsfähigkeit des ersteren. Eine nach Tyndall (1) sehr diathermane Substanz biete durchgehends einen grofsen Wärmeleitungswiderstand dar.

Wärmeäquivalent der Electricität.

F. Kiechl (2) hat unter Pfaundler's Leitung neue Bestimmungen des Wärmeäquivalents der Electricität ausgeführt. Bezeichnet man als Electricitätseinheit oder Electrie jene Menge von Electricität, welche im Stande ist 1gr Wasserstoff von 0° und 760mm Druck aus Wasser von 0° zu entbinden, so ist die Anzahl von Wärmeeinheiten, die durch den Aufwand einer solchen Electrie erzeugt werden kann, die gesuchte Zahl. Sie ist identisch mit der Verbrennungswärme von 1gr Wasserstoff, von 0° und 760mm, mit Sauerstoff unter der Bedingung, dafs man sich den resultirenden Wasserdampf in Wasser von 0° verwandelt denkt. Beide Definitionen deuten die Wege an, welche man zur Ermittelung der Gröfse des besprochenen Aequivalents einzuschlagen hat. Der letztere Weg wurde von Andrews,

(1) Jahresber. f. 1864, 25 u. 30. — (2) Wien. Acad. Ber. LX (zweite Abth.), 121.

Wärmeäquivalent der Electricität.

Favre und Silbermann, der erstere von Joule zuerst betreten. Kiechl hat die Bestimmungen des Letzteren wiederholt wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes und der in neuerer Zeit gewonnenen Fortschritte in der Genauigkeit calorischer Messungen. Das Princip der ausgeführten Versuche ist also folgendes : Ein Calorimeter umschliefst zu gleicher Zeit ein Voltameter und einen Rheostaten, deren Wasserwerth genau bestimmt wird und fortwährend derselbe bleibt. Ein electrischer Strom von constanter Stärke durchfliefst nach einander gleich lange Zeit hindurch zuerst das Voltameter dann den Rheostaten. Die Wirkung bei Einschaltung des Voltameters ist : Entwicklung von N^{gr} Knallgas und einer gewissen Menge von Wärme Q. Die Wirkung bei Einschaltung des Rheostaten ist allein Erzeugung einer anderen Wärmemenge Q'. Die Differenz Q' — Q ist daher äquivalent der Zersetzung von N^{gr} Wasser oder dem Freimachen von $^1/_9$ N^{gr} Wasserstoff. Die Einfachheit des Princips wird dadurch gestört, dafs neben der Zersetzung und Erwärmung auch eine Polarisation der Electroden auftritt und dafs das entwickelte Knallgas das Calorimeter im günstigsten Falle mit der von 0^0 jedenfalls abweichenden Temperatur des letzteren und unter einem von 760^{mm} abweichenden Drucke verläfst. Beide Fehlerquellen wurden zu eliminiren gesucht, wie die Beschreibung der mit dem im Original abgebildeten Apparate ausgeführten Versuche und der Berechnungsmethode ersehen läfst. Als Mittel aller neun Resultate aus zwei Versuchsreihen ergiebt sich 33591 Wärmeeinheiten; bei Ausschlufs zweier verhältnifsmäfsig sehr abweichender Werthe 33653 Wärmeeinheiten. Joule erhielt die Zahl 33557. Die von Andrews gefundene Verbrennungswärme für 1^{gr} Wasserstoff in Sauerstoff beträgt 33808; die von Favre und Silbermann gefundene 34462 Wärmeeinheiten.

Galvanische Abkühlungs- und Erwärmungserscheinungen.

Nach E. Edlund (1) zeigte 1834 Peltier, daſs die Löthungsstellen zwischen zwei verschiedenen Metallen entweder kälter oder wärmer als die übrigen Theile des Leiters werden, je nachdem ein galvanischer Strom die Löthungsstellen in der einen oder anderen Richtung durchflieſst. Die Nothwendigkeit dieser, seitdem noch von verschiedenen anderen Forschern näher untersuchten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungserscheinungen leitet nun Edlund auf apriorischem Wege aus den allgemeinen Principien der mechanischen Wärmetheorie ab.

Wärmeverhältnisse der electrischen Kette.

P. A. Favre (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die galvanische Säule weiter fortgesetzt und behandelt den Ursprung der in der electrischen Kette ins Spiel kommenden Wärme, welche in den Schlieſsungsbogen nicht überführbar ist. Bei dieser Gelegenheit hat Favre festgestellt, daſs der Quecksilberdampf bei der Siedetemperatur des Quecksilbers die Electricität ebenso gut isolirt wie ein nichtmetallischer Dampf, und ferner eine Kette entdeckt, die sich abkühlt, anstatt sich zu erwärmen. Diese sich abkühlende Kette ist aus Cadmium und Platin zusammengesetzt, für welche Fluorwasserstoffsäure die active Flüssigkeit abgiebt. Die wichtigste Schluſsfolgerung aus den angestellten Versuchen scheint Favre die zu sein, daſs die bei der Verbrennung des durch die Electrolyse reducirten Wasserstoffs erzeugte Wärme in den Schlieſsungsbogen überführbar oder nicht überführbar sei, je nach der Natur der Verbindung, welche den zu dieser Verbrennung nöthigen Sauerstoff liefert.

Einfluſs der Wärme auf die electromotorische Kraft.

L. Bleekrode (4) hat eine Experimentaluntersuchung über den Einfluſs der Wärme auf die electromotorische

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 474; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 263; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 214. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1300, 1306, 1520; LXIX, 34; in kurz. Ausz. Instit. 1869, 177, 210. — (3) Jahresber. f. 1866, 88; f. 1868, 91. — (4) Pogg. Ann. CXXXVIII, 571; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 505; Phil. Mag. [4] XL, 310.

Einfluſs der Wärme auf die electromotorische Kraft.

Kraft veröffentlicht. Die, mitunter amalgamirten, Electroden waren von dem Metall, dessen Salz untersucht wurde. Aus den zahlreichen Beobachtungen, deren Zahlenwerthe in vielen Tabellen mitgetheilt werden, ergiebt sich, daſs bei den einfachen Verbindungen die Stromstärke im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Es weichen jedoch die Bleisalze von dieser Regel ab; bei ihnen erreicht der Strom ein gewisses Maximum, nimmt dann ab bis Null, um in umgekehrter Richtung wieder zu erscheinen; ebenso verhalten sich die Cyankaliumdoppelsalze, jedoch mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers. Das Wachsen der Intensität findet bei etlichen Salzen sehr regelmäſsig statt, so z. B. beim schwefels. Kupfer, Chlorzink, essigs. Silber. Die Zunahme der Intensität scheint dabei der Temperaturdifferenz der beiden Flüssigkeiten proportional zu sein; meistens aber wächst die Intensität schneller als die Temperatur. Was die Stromesrichtung in der Lösung anlangt, so geht bei gewissen Reihen von Salzen der Strom immer von der kälteren zur wärmeren Flüssigkeit, bei anderen ist es umgekehrt, und bei noch anderen ändert sich seine Richtung abwechselnd. Bleekrode geht auf den Zusammenhang dieses Verhaltens mit der Ursache des galvanischen Stroms näher ein.

Einfluſs der Wärme auf die electromotorische Kraft der Säulen.

A. Crova (1) hat bei Untersuchung des Einflusses der Wärme auf die electromotorische Kraft der Säulen gefunden, daſs die electromotorische Kraft der Elemente nach dem Typus Daniell mit steigender Temperatur abnimmt, daſs diejenige der Elemente nach dem Typus Grove mit der Temperatur zunimmt, und daſs diejenige der Elemente mit *einer* Flüssigkeit, nach dem Typus Smée, von Temperaturänderungen unabhängig ist. Zur einfachen Nachweisung dieser Resultate genügt es, zwei übereinstimmende Elemente mit ihren Polen entgegenzusetzen und in den Schlieſsungsbogen ein Galvanometer mit der Nadel

(1) Compt. rend. LXVIII, 440.

auf Null einzuschalten. Beim Erwärmen eines der Elemente unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln zeigt die Nadel eine andauernde Abweichung, deren Sinn sich mit der Natur des Elements ändert.

Electromotorische Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen.

E. Gerland (1) hat eine vor Kurzem von Ihm (2) unter Anwendung eines Metall-Glas-Wasser-Condensators ausgeführte Bestimmung der electromotorischen Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen mit Hülfe der galvanischen Compensation geprüft und die früher gefundenen Werthe bestätigt gefunden.

Electromotorische Kräfte des Platins in Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten.

J. M. Gaugain (3) hat Untersuchungen ausgeführt über die electromotorischen Kräfte, welche das Platin bei der Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten erlangt. Wenn zwei Electroden von nicht platinirtem Platin eine gewisse Zeit in einer sauren Flüssigkeit, z. B. in verdünnter Schwefelsäure, verweilt haben, geben dieselben im Allgemeinen keinen merklichen Strom. Wenn man aber die eine der Electroden mit destillirtem Wasser wascht und mit Fliefspapier abwischt, so findet man dieselbe nach dem Wiedereinsenken in die angesäuerte Flüssigkeit deutlich negativ in Beziehung zu der in der Flüssigkeit gebliebenen Electrode. Die electromotorische Kraft der Kette nimmt schnell ab, aber es dauert gewöhnlich länger als eine Stunde, bis sie Null wird. Ersetzt man bei dem vorbeschriebenen Versuch das angesäuerte Wasser durch eine Kalilösung, so wird die mit Wasser gewaschene und mit Fliefspapier abgetrocknete Electrode deutlich positiv in Bezug zu der in der alkalischen Flüssigkeit gebliebenen. Bei alkalischer Lösung kann man nicht platinirte oder platinirte Electroden anwenden, und in letzterem Falle wird die electromotorische Kraft sogar bedeutend gröfser. Wenn

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 552; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 461. — (2) Pogg. Ann. CXXXIII, 513. — (3) Compt. rend. LXIX, 1300; Instit. 1869, 401.

Electromotorische Kräfte des Platins in Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten.

man in dieselbe Flüssigkeit eine platinirte und eine nicht platinirte Platin-Electrode einsenkt, so ist die erstere stets das positive Element. Gaugain nimmt an, daſs sich an der Oberfläche des Platins Verbindungen mit den sauren oder alkalischen Substanzen bilden, deren Entstehen wie Zerstörung eine beträchtliche Zeit erfordere. Dafür spreche der Umstand, daſs von zwei gleichen Platindrähten, welche in destillirtem Wasser keinen Strom geben, der eine nach längerem Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure, raschem Waschen in destillirtem Wasser und Abtrocknen zwischen Flieſspapier beim Zurückbringen in das destillirte Wasser deutlich negativ sei. Da alle untersuchten Säuren dasselbe Resultat gaben, wie die Schwefelsäure, die alkalischen Lösungen sich aber umgekehrt verhielten, so wandte Gaugain den beschriebenen Versuch an zur Erkennung, ob eine Flüssigkeit sauer oder alkalisch sei, selbst wenn bei groſser Verdünnung sich keine Wirkung mehr auf Reagenzpapier zeigte. Auf diese Weise fand sich keine Salzlösung, welche streng neutral war: die Salze der Oxyde der Schwermetalle reagirten ausgesprochen sauer, diejenigen der Alkalien mehr oder weniger hervortretend alkalisch.

Einfluſs des Aggregationszustandes der Metalle auf ihre electromotorische Kraft.

F. M. Raoult (1) ist durch Versuche mit Wismuth und ferner auch mit Zinn und Blei zu dem Ergebniſs gekommen, daſs die Metalle in den Säulen die gleichen electromotorischen Kräfte ausüben, seien sie dicht oder pulverförmig, fest oder flüssig; daſs also ihre electromotorische Kraft keineswegs von ihrem Aggregationszustand abhänge. Diese Thatsache erkläre theilweise den von Ihm nachgewiesenen Unterschied zwischen der Volta'schen Wärme und der Gesammtwärme der Säulen.

Electrische Wirkungen bei der Lösung von Salzen in Wasser.

Indem F. M. Raoult (2) der Meinung ist, die Lösung eines Salzes in Wasser sei eine complexe Erscheinung, bei

(1) Compt. rend. LXVIII, 643; kurz. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 124. — (2) Compt. rend. LXIX, 823.

der man unterscheiden könne : 1) die Schmelzung oder Desaggregation des Salzes, welche Wärme absorbire; 2) die Diffusion der Salzmolecüle in Wasser, welche ebenfalls Wärme absorbire; 3) die Verbindung des Salzes mit Wasser, welche Wärme entwickele; bringt Derselbe Gründe bei für folgende Sätze : Die Zustandsänderung eines Salzes erzeugt keine Electricität; die Diffusion erzeugt keine electrische Wirkung; die Verbindung eines Salzes mit Wasser kann einen electrischen Strom erzeugen.

Electrische Wirkungen bei der Lösung von Salzen in Wasser.

Demnach folge, daſs die Einwirkung einer Salzlösung auf eine Platte des Metalls der Base eine um so stärkere electromotorische Kraft hervorbringe, je verdünnter die Lösung sei, für welchen Satz Raoult auſserdem experimentelle Belege anführt. Nachdem Derselbe hieran eine Betrachtung des Verhältnisses der voltaischen (durch den Strom erzeugten) Wärme zu der ganzen (durch den chemischen Vorgang entwickelten) Wärme geknüpft hat, kommt Er zu folgendem Schluſs : Hinsichtlich der Fähigkeit Electricität zu erzeugen, hat man die in den Säulen sich vollziehenden chemischen Vorgänge in zwei Theile zu theilen, einerseits hat man Einwirkungen ungleichartiger Molecüle, Verbindungen und Zersetzungen, welche Electricität erzeugen können, andererseits Wirkungen zwischen gleichartigen Molecülen, Desaggregation, Diffusion und die entgegengesetzten Vorgänge, welche hierzu unfähig sind.

Einfacher Ausspruch des allgemeinen Grundgesetzes der electrischen Wirkung.

W. Weber (1) hat den in einer früheren (2) Abhandlung entwickelten mathematischen Ausdruck des allgemeinen Grundgesetzes der electrischen Wirkung auf folgende Weise in Worte gefaſst, wodurch die physische Bedeutung des Gesetzes und die darin ausgesprochene Abhängigkeit der Bewegungsanregung von der vorhandenen Bewegung deutlicher hervortrete, nämlich : Zwischen je zwei electri-

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 485. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 316.

schen Theilchen findet theils gegenseitige Bewegung, theils Anregung zu gegenseitiger Bewegung statt. Nennt man folgende Gröfsenwerthe, nämlich den der gegenseitigen Bewegung wenn keine Anregung stattfindet, und den der gegenseitigen Anregung wenn keine Bewegung stattfindet, Grenzwerthe, so wird immer der an einem Grenzwerthe fehlende Bruchtheil durch einen gleichen Bruchtheil des andern Grenzwerths vertreten.

Electrolyse des Wassers.

A. Rundspaden (1) gelangte durch umfassende Versuche über die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber zu folgenden Ergebnissen : Die Bildung des Silbersuperoxyds bei der Electrolyse des Wassers unter Anwendung einer Silberanode neben einer Platinkathode ist eine Folge der Einwirkung des Ozons auf die Electrode. Da nur das Ozon die Bildung von Silbersuperoxyd veranlafst, so giebt uns die Menge des letzteren zugleich ein indirectes Mafs für die bei der Electrolyse des Wassers gebildete Ozonmenge, welche bedeutend gröfser ist als die bei der Anwendung von Platinelectroden in freiem Zustand auftretende. Bei den von 10° abwärts ausgeführten Zersetzungen stammt das an den — Pol geführte sowie das in der Flüssigkeit vorhandene Silber von dem Silbersuperoxyd des + Pols; es ist dieses also auch dem Silbersuperoxyd des + Pols hinzuzufügen und bei der davon abgeleiteten Ozonmenge in Rechnung zu bringen. Bei den Zersetzungen oberhalb 10° läfst sich die in Wirklichkeit gebildete Silbersuperoxydmenge nicht mehr bestimmen, da zugleich der an der Anode auftretende inactive Sauerstoff eine Oxydation des Silbers bewirkt und bei höheren Temperaturen nur dieser fast ausschliefslich zur Wirkung gelangt und fast vollständig zur Oxydation des Silbers verwandt wird. Die Ueberführung des Silbers von dem an der Anode gebildeten Silbersuperoxyd in die Flüs-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 306.

Electrolyse des Wassers.

sigkeit und von da an den — Pol ist bedingt durch eine zersetzende Wirkung der verdünnten Schwefelsäure. Eine zersetzende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds kann bei Anwendung einer Schwefelsäure von 1,1 spec. Gew. nicht angenommen werden, da jener Körper hierbei nur in einer verschwindend kleinen Menge auftritt. Rundspaden schliefst weiterhin aus Versuchen mit zwei Platinelectroden unter Anwendung einer Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew., dafs die Annahme Meidinger's nicht zutreffend sei, wonach der Verlust im Sauerstoffvolum durch eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bedingt sei. Wenn auch die vorhandene Menge Wasserstoffsuperoxyd bedeutend gröfser sei als bei Anwendung einer Säure von 1,1 spec. Gew., so reiche sie doch nicht aus zur Deckung des Deficits im Sauerstoffvolum, und es bleibe nur der einzige Ausweg, die Entstehung einer noch unbekannten Verbindung als Ursache des Sauerstoffverlusts anzunehmen. Nachträglich spricht Rundspaden dem Gold die Eigenschaft ab, am positiven Pole nicht oxydirt zu werden, und beläfst dem Platin allein von allen Metallen diese Passivität gegen Sauerstoff resp. Ozon. Gold wurde als Anode bei der Electrolyse des Wassers fast eben so rasch oxydirt wie das Silber, indem sich eine dichte Kruste von gelbrothem Goldhydroxyd bildete, welches nach einiger Zeit sich von der Anode ablöste und in der Flüssigkeit in Form von atlasglänzenden Schuppen herumschwamm.

Electrolyse der Nitrate.

Th. Bloxam (1) hat durch den bei der Electrolyse erzeugten Wasserstoff eine, wenn auch nur theilweise Umwandlung von Salpetersäure und von Kaliumnitrat in Ammoniak bewerkstelligt.

Durch den electrischen Strom zersetzte Moleculgruppen.

E. Bourgoin (2) geht von dem Satze aus, dafs das

(1) Chem. News XIX, 289. — (2) Compt. rend. LXIX, 890; Bull. soc. chim. [2] XII, 433; J. pharm. [4] XI, 369; kurz. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 563 und 658, auch 15.

Durch den electrischen Strom zersetzte Molecülgruppen.

Wasser nicht durch den electrischen Strom zersetzt werde (1), und zieht aus der Electrolyse einiger Lösungen Schlüsse auf die darin bestehenden Molecülgruppen, welche von der Zersetzung betroffen werden. Bei *Schwefelsäure*, für welche die Versuche sich erstreckten auf Lösungen zwischen der Zusammensetzung $SHO_4 + 4$ aq und $SHO_4 + 250$ aq, erstrecke sich die Zersetzung ausschliefslich auf die Gruppe $SO_3 . 3HO$:

$$SO_3 . 3HO = \underset{\text{positiver Pol}}{(SO_3 + O_3)} + \underset{\text{negativer Pol}}{H_3}$$

ferner am positiven Pol :

$$(SO_3 + O_3) + 3HO = SO_3 . 3HO + O_3.$$

Für *Salpetersäure* sei die der Einwirkung des Stroms unterliegende Molecülgruppe $NO_5 . 2H_2O_2$; für eine Lösung von *Kaliumsulfat* : $SO_3 . KO$; desgleichen für eine verdünnte, concentrirte oder übersättigte Lösung von Natriumsulfat : $SO_3 . NaO$ und schienen demnach die Hydrate des letzteren erst im Augenblicke der Krystallisation zu entstehen. Nach Bourgoin (2) zersetzt ferner der electrische Strom das *Ammoniumsulfat* nach einer der folgenden analogen Gleichung :

$$SO_3NH_4 . O = \underset{\text{positiver Pol}}{(SO_3 + O)} + \underset{\text{negativer Pol}}{NH_4}$$

ferner am positiven Pol :

$$(SO_3 + O) + 3HO = SO_3 . 3HO + O$$

und am negativen Pol :

$$NH_4 = NH_3 + H.$$

Electrolyse der organischen Alkaloïde.

Aus Versuchen über Electrolyse der *Sulfate der Alkaloïde* Atropin, Brucin, Strychnin, Codeïn, Chinin zieht Bourgoin (3) die Schlüsse: 1) dafs dieselben wie die Am-

(1) Vgl. Bourgoin, Jahresber. f. 1867, 381. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 39. — (3) Bull. soc. chim. [2] XII, 438; J. pharm. [4] XI, 10; kurz. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 659.

moniaksalze zersetzt werden; 2) dafs in saurer, schwieriger in neutraler Lösung am positiven Pole Färbungen entstehen, wie man sie direct durch Salpetersäure erhält, woraus die Unabhängigkeit der letzteren von irgend welcher nitrirten Verbindung folge; 3) dafs das am positiven Pole sich entwickelnde Gas nicht allein Sauerstoff einschliefse, sondern auch Kohlensäure und Kohlenoxyd, manchmal zu gleichen Volumen; 4) dafs unabhängig von diesen Gasen sich verschiedene Producte bilden, namentlich zusammengesetzte Ammoniake, welche aus der Spaltung der Alkaloïde unter dem Einflufs des Sauerstoffs sich bilden, welch' letzterer eine allmälige Verbrennung bewirke, die um so energischer auftrete, je mehr die Lösung sauer sei.

Electrolyse der organischen Alkaloïde.

Bertin (1) hat die Abbildung und Beschreibung eines abgeänderten Voltameters gegeben, dessen Wasserstoffröhre sich nach jedem Gebrauche durch Saugen mit angesäuertem Wasser wieder füllen läfst.

Abgeändertes Voltameter.

J. M. Gaugain (2) bespricht die Polarisation von electrischen Säulen und stellt den Satz auf : Die Polarisation behält bei Aenderung der Gröfse der electrischen Säule denselben Werth, so lange diese Gröfse und die Stärke des Stroms in demselben Verhältnifs stehen.

Polarisation electrischer Säulen.

Tait (3) beschreibt einen Apparat und dessen Anwendung zur Bestimmung der electrolytischen Polarisation. Die Mittheilung von Versuchswerthen verschieben wir bis zu der von Tait in Aussicht gestellten Wiederholung der Versuche mit chemisch-reinen Electrolyten.

Bestimmung der electrolytischen Polarisation.

E. Patry (4) fand, dafs bei Anwendung von amalgamirten Zinkelectroden das schwefelsaure Zinkoxyd eine bedeutende (galvanische) Ungleichheit und bedeutende Polarisation giebt, sobald es freie Schwefelsäure enthält und man

Electrische Polarität und Ungleichheit der amalgamirten Zinkelectroden in schwefels. Zinkoxyd.

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 59. — (2) Compt. rend. LXVIII, 808; Instit. 1869, 106. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 243. — (4) Pogg. Ann. CXXXVI, 495.

mit kleinen Widerständen arbeitet; dafs aber die erstere auf ein Viertel und die letztere auf Null reducirt werden kann, wenn man die freie Säure durch kohlensaures Zinkoxyd sättigt.

Galvanische Batterie.

G. W. Hough (1) macht Mittheilungen über Versuche mit galvanischen Batterieen von verschiedener Form, welche unternommen wurden, um für den jeweiligen Gebrauch die beste Anordnung herauszufinden.

Quecksilberchloridkette.

W. Schmid (2) hat in der Kette von Pincus (3) das Silber durch Quecksilber ersetzt. Er übergiefst Quecksilber mit Chloridlösung, bringt in diese überschüssiges Chlorid, fügt etwas Salzsäure zu, taucht in das Quecksilber einen in eine Glasröhre eingeschlossenen Kupferdraht, in die Chloridlösung amalgamirtes Zink.

Leclanché'sches Element und Selbstunterbrecher.

W. Sinsteden (4) beschreibt eine verbesserte Einrichtung des Leclanché'schen Elements und einen neuen Selbstunterbrecher.

Constanten eines galvanischen Elements.

H. Militzer (5) hat eine mathematische Entwicklung gegeben über die Bestimmung der Constanten eines galvanischen Elements.

Anordnung electrischer Säulen.

Th. du Moncel (6) stellt mathematische Betrachtungen an über die Anordnung der electrischen Säulen und kommt zu dem Schlufs, dafs die Widerstände der äufseren Leitung, welche einer Gruppirung der Säule zu je 2, 3, 4 u. s. w. Elementen am günstigsten sind, entsprechen der Ziffer des Gesammtwiderstands aller in die Säule eingehenden Elemente getheilt durch das Quadrat der Zahl der Elemente, welche jede Gruppe zusammensetzen.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 182. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 81. — (3) Jahresber. f. 1868, 95. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 296; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXIX, 371. — (5) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 472. — (6) Compt. rend. LXIX, 665.

Thermoelectrische Schwefelbleikette.

E. Becquerel (1) hat, unter Hinweisung auf Seine (2) frühere Bestimmung der electromotorischen Kraft des Schwefelkupfers in thermoelectrischen Ketten, die thermoelectrische Schwefelbleikette von Mure und Clamond auf ihre mit dem Verbrauch an Gas im Brenner sich ändernde electromotorische Kraft und auf die gelieferte Electricitätsmenge geprüft. Im Allgemeinen ändern sich die thermoelectrischen Ketten mit Schwefelverbindungen bei zu starker Temperaturerhöhung der Verbindungsstellen. Auch sind die thermoelectrischen Ketten noch wenig ökonomisch, indem nur ein kleiner Bruchtheil der erzeugten Wärme für den thermoelectrischen Strom verwerthet wird und der gröfsere Theil durch Strahlung an die Umgebung verloren geht.

Wärmeentwicklung bei unterbrochenen Strömen.

Jamin et Roger (3) haben Untersuchungen veröffentlicht über die Wärmeentwicklung bei unterbrochenen Strömen.

Electrocapillarwirkungen.

Becquerel (père) (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die von Ihm als Electrocapillarwirkungen bezeichneten Erscheinungen fortgesetzt. Unter Anderem haben Demselben mehrere Versuche gezeigt, dafs die Electrocapillarwirkungen keine, durch electrische Temperaturänderungen von $^1/_{20}{}^0$ anzeigende Thermometer, nachweisbare Wärmeerzeugung verursachen und eben so wenig Nebenströme veranlassen, welche die Intensität des Hauptstroms mindern. Ferner versucht Becquerel zu zeigen, wie die Electrocapillarströme in Mitwirkung kommen bei der Umwandlung des arteriellen Bluts in venöses und bei den begleitenden chemischen Erscheinungen. Für die Erklärung der Respiration und der Ernährung der Gewebe geht Derselbe davon aus, dafs zwei verschieden zusammengesetzte,

(1) Compt. rend. LXVIII, 1256. — (2) Jahresber. f. 1866, 92. — (3) Compt. rend. LXVIII, 682. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1285; LXIX, 1037; im Ausz. Instit. 1869, 212, 369. — (5) Jahresber. f. 1867, 111; f. 1868, 82.

Electrocapillarwirkungen.

durch eine Gewebe mit capillaren Poren getrennte Flüssigkeiten, indem sie durch Vermittelung dieser Poren, deren Wände sich wie feste Leiter verhalten, aufeinander wirken, zu den als Electrocapillarströme bezeichneten electrischen Strömen Veranlassung geben, deren Richtung derart ist, dafs die mit der als Säure wirkenden Flüssigkeit in Berührung befindliche Oberfläche den negativen Pol, die andere den positiven Pol abgiebt, und dafs diese Ströme nicht allein als chemische Kräfte Zersetzungen und Verbindungen herbeiführen, sondern auch als mechanische Kräfte Transporte von einem Pol zum andern bewirken.

Galvanische Widerstandsbestimmung.

Nach J. Sirks (1) eignet sich zur Messung galvanischer Widerstände sowohl fester als flüssiger Körper, gleichgültig welchen Werth die zu bestimmende Gröfse habe, allgemein die Methode von Bosscha, welche sich auf die bei der Theilung eines electrischen Stromes zwischen dem Widerstand der Verzweigungen und der Intensität der abgeleiteten Ströme stattfindende Beziehung stützt.

Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Electrolyte.

F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt (2) besprechen eine Methode, nach welcher sich durch Anwendung alternirender Ströme unter Verhältnissen, die den Einflufs der Polarisation ausschliefsen, der electrische Leitungswiderstand aller Flüssigkeiten mit derselben Leichtigkeit und in eben so directer Weise bestimmen läfst, wie derjenige der metallischen Leiter. Dieselben theilen sodann eine, theilweise mittels dieser Methode, theilweise durch die Anwendung von Thermoströmen angestellte Prüfung der Ohm'schen Gesetze für Electrolyte mit, aus welcher die Gültigkeit dieser Gesetze bis zu den schwächsten noch mefsbaren electromotorischen Kräften zu folgen scheint.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 156. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 280, 370; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 503; N. Arch. ph. nat. XXXVIII, 190; Phil. Mag. [4] XL, 227; theilweise Instit. 1869, 86.

Endlich führen Dieselben den Leistungswiderstand der verdünnten Schwefelsäure in zehn verschiedenen Concentrationsgraden auf denjenigen des Quecksilbers zurück und geben die erlangten Versuchswerthe in folgender Tabelle *):

Leitungswiderstand der verdünnten Schwefelsäure.

Spec. Gew. bei 18,5°	Gew.-Proc. an HSO_4	Widerstand bei 22° Hg = 1	Leitungsfähigkeit bei 22° Hg = 1	Zunahme des Leitungsvermögens für 1° in Proc. der Leitungsfähigkeit bei 22°
1,0504	8,3	34530	0,000028960	0,653
1,0989	14,2	18946	52781	0,646
1,1431	20,2	14990	66710	0,799
1,2045	28,0	13133	76145	1,317
1,2631	35,2	13132	76148	1,259
1,3163	41,5	14286	69997	1,410
1,3597	46,0	15762	63444	1,674
1,3994	50,4	17726	56416	1,582
1,4482	55,2	20796	48091	1,417
1,5026	60,3	25574	39102	1,794

Der geringste electrische Leitungswiderstand ist 12900 und entspricht der Dichte 1,233 oder einer Lösung von 31 pC. Gehalt an Schwefelsäure; das Maximum der Leitungsfähigkeit ist dann 0,000077127 für diese Verdünnung, wenn man Quecksilber von 0° = 1 setzt.

*) Kohlrausch und Nippoldt machen die nachträgliche Bemerkung, daſs sämmtliche Widerstandszahlen um 0,19 pC. zu verkleinern sind, die Leitungsfähigkeiten also um 0,19 pC. zu vergröſsern.

Electrische Leitfähigkeit der bisher als Isolatoren betrachteten Flüssigkeiten.

Saïd-Effendi (1) hat unter der Leitung von Jamin Versuche ausgeführt über die electrische Leitfähigkeit der bislang als Isolatoren betrachteten Flüssigkeiten. Zur Vergröſserung des Querschnitts und Verringerung der Dicke der Flüssigkeitsschicht wurden zwei groſse Platinbleche durch Wolle, Seide oder Glas getrennt, aufeinandergelegt, um eine Röhre gerollt und in ein Voltameter gesenkt, nachdem man sie mit den Polen einer Säule in Verbindung

(1) Compt. rend. LXVIII, 1565; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 165.

Electrische Leitfähigkeit der bisher als Isolatoren betrachteten Flüssigkeiten.

gesetzt hatte. Durch diesen Kunstgriff wurden die am meisten isolirenden Flüssigkeiten mit Leichtigkeit von dem Strom durchdrungen. Destillirtes *Wasser* entwickelte mit vier Bunsen'schen Elementen ebensoviel Gas als angesäuertes Wasser in einem gewöhnlichen Voltameter. Es ist daher ein Electrolyt. Aber es erwärmt sich beträchtlich, weil ein Theil des Gases sich an den Platinoberflächen wieder verbindet. Bei schwachem Strom war die Zersetzung nicht mehr sichtbar. *Alkohol* entwickelte mit vier Elementen beträchtliche Mengen Wasserstoff gemischt mit wenig Sauerstoff. *Terpentinöl* ist viel weniger leitend, man bedurfte acht Elemente um eine offenbare Zersetzung zu erzeugen. Rectificirtes *Petroleum* zersetzte sich mit grofser Leichtigkeit. Das gesammelte Gas brannte mit Flamme unter Absetzung von Kohle an die Gefäfswände. Vergleichende Versuche gaben für die Leitfähigkeiten folgende Verhältnifszahlen :

Wasser	Petroleum	Schwefelkohlenstoff	Alkohol	Aether	Terpentinöl	Benzin
1000	72	55	49	40	23	16

Thomas T. P. Bruce Warren (1) erinnert mit Bezugnahme auf vorbesprochene Arbeit an Seine (2) früheren Untersuchungen über den electrischen Leitungswiderstand von Oelen und bemerkt insbesondere, dafs der Leitungswiderstand des Terpentinöls bei anhaltender Verbindung mit der Batterie in Folge der Electrolyse beträchtlich abnimmt.

Electricitätsleitung der Gase.

W. Hittorf (3) hat in einer umfangreichen Abhandlung Versuche veröffentlicht über die Electricitätsleitung

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 470. — (2) Jahresber. f. 1867, 118. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 1, 197; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 487.

der Gase. Dieselben lehren u. A. wie sehr das Leitungsvermögen der Gase mit der Temperatur steigt und wie bedeutend das Leitungsvermögen der Alkalidämpfe dasjenige der übrigen Gase bei derselben Temperatur übertrifft.

Electromagnetische Rotation von Flüssigkeiten.

Bertin (1) giebt die Abbildung und Beschreibung eines Apparats, um in Vorlesungen die Grunderscheinungen der electromagnetischen Rotation von Flüssigkeiten zu zeigen.

Magnetisirbarkeit des Eisens und des Stahls.

A. von Waltenhofen (2) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die Grenzen der Magnetisirbarkeit des Eisens und des Stahls.

Transversaler Magnetismus des Eisens und Stahls.

E. Villari (3) hat Untersuchungen angestellt über den transversalen Magnetismus des Eisens und des Stahls und findet, daſs die Erscheinungen des transversalen Magnetismus übereinstimmend sind mit denen des gewöhnlichen und von diesem nur abweichen in der Art, in der sich die magnetischen Theilchen in den beiden Magnetisirungsarten orientiren.

Einfluſs mechanischer Veränderungen auf magnetische Drehungsfähigkeit.

R. Lüdtge (4) hat Untersuchungen angestellt über den Einfluſs mechanischer Veränderungen auf die magnetische Drehungsfähigkeit einiger Substanzen, wodurch Ihm bewiesen scheint: 1) daſs die schnelle Kühlung oder seitliche Pressung der Gläser die magnetische Drehungsfähigkeit nicht aufhebt, sondern nur schwächt; 2) daſs Quarzkrystalle auch in Richtungen, die gegen die optische Axe geneigt sind, die magnetische Drehungsfähigkeit besitzen, und daſs sich dieselbe mit gröſserer Neigung vermindert und bei

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 64. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 518 bis 535. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 569 bis 591; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 467. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 271 bis 288; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 489.

Einflufs mechanischer Veränderungen auf magnetische Drehungsfähigkeit.

senkrechtem Gang der Lichtstrahlen gegen die optische Axe gleich Null wird; 3) dafs überhapt die Annahme, „doppelt brechende Körper zeigen die magnetische Drehung nur in der Richtung der optischen Axe" in dieser Allgemeinheit nicht zulässig ist; 4) dafs Temperaturerhöhung beim Faraday'schen, beim Flintglase und beim Kronglase keine Vermehrung der Drehungsfähigkeit zur Folge hat, wie Matteucci angiebt, sondern dafs, wenn überhaupt eine Veränderung eintritt, diefs nur eine Verminderung sein dürfte.

Einflufs tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens.

E. Warburg (1) hat den Einflufs tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens untersucht. Matteucci (2) und später Villari (3) hatten die Veränderungen untersucht, welche das magnetische Moment eines Eisen- oder Stahlstabes erleidet, wenn derselbe durch eine Zugkraft verlängert wird. Die zahlreichen Versuche Villari's beweisen, dafs der Magnetismus eines Eisendrahtes, der sich in einer Magnetisirungsspirale befindet, wenn ein stabiler, durch Erschütterungen nicht mehr veränderlicher magnetischer Zustand des Drahtes eingetreten ist, durch Ausdehnungen und Zusammenziehungen des Drahtes in entgegengesetztem Sinne verändert wird. Warburg hat nun gefunden, dafs, wenn nur das Eisen hinreichend weich ist, bei tönenden Schwingungen eines Eisendrahts, trotz der Kleinheit der Elongationen und trotz der Schnelligkeit der Schwingungen, mit den periodischen Dichtigkeitswechseln sehr merkliche Oscillationen des magnetischen Moments verbunden sind.

---

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 857; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 270; Phil. Mag. XXXIX, 398. — (2) Ann. chim. phys. 1858, LVIII, 416. — (3) Pogg. Ann. CXXVI; Berl. Acad. Ber. 1865, 380.

Constitution der Flammen.

L. Dufour (1) beschreibt ein Verfahren, die Constitution der Flammen zu demonstriren.

Leuchten der Flammen.

E. Frankland war durch Seine früheren (2) Untersuchungen über Verbrennungserscheinungen und Leuchten von Flammen zu der Ansicht gelangt, dafs die Quelle des Gas- oder Kerzenlichts nicht in glühenden Kohlenstofftheilchen zu suchen sei, sondern dafs der Glanz desselben der chemischen Umsetzung *dichter* aber durchsichtiger Kohlenwasserstoffe entspringe. Frankland (3) fafst jetzt die Ergebnisse Seiner unterdefs erweiterten Untersuchungen in dem allgemeineren Satz zusammen, dafs dichtere Gase und Dämpfe bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur leuchtend werden, als gasförmige Körper von einem verhältnifsmäfsig geringeren spec. Gew., fast ganz, wenn nicht ganz unabhängig von der Natur des Gases oder Dampfs. Derselbe liefs ausströmenden Wasserstoff oder Kohlenoxyd unter einem im Allgemeinen bis zu 20 Atmosphären wachsenden Druck brennen. Die Lichtentwicklung des im Sauerstoff brennenden Wasserstoffs hat bei einem Druck von 2 Atmosphären sehr merklich zugenommen, bei 10 Atmosphären kann man bei einem ungefähr 1 Zoll langen Licht ein Journal in einer Entfernung von 2 Fufs lesen, und das Spectrum dieser Flamme ist glänzend und vollständig continuirlich vom Roth bis zum Violet. Die von Anfang an schon stärker leuchtende Flamme des Kohlenoxyds in Sauerstoff ist auch bei einem Druck von 10 Atmosphären leuchtender als eine gleich grofse Wasserstoffflamme unter demselben Druck, ihr Spectrum ist dabei sehr glänzend und vollständig continuirlich. — Wenn die Verbrennung bei dichteren Gasen eine glänzendere ist, so mufste auch der Durchgang des electrischen Funkens durch ver-

(1) N. Arch. ph. nat. XXXV, 149 aus Société vaudoise des Sciences naturelles, 7 avril 1869; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 481. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 89; f. 1867, 126. — (3) Ann. chim. phys. [4] XVI, 103.

Leuchten der Flammen.

schiedene Gase eine mit der Dichte wachsende Lichtmenge geben. Diese Schlufsfolgerung fand Frankland bestätigt, indem Er unter möglichst gleichen Bedingungen electrische Funken durch Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure gehen liefs. Dabei war für jedes einzelne Gas die Lichtentwicklung bei stärkerem Druck eine gröfsere. Auch war der electrische Bogen einer Säule von 50 Grove-schen Elementen viel leuchtender bei Einbringung von Quecksilberdampf an Stelle von Luft in den Entladungsweg zwischen den Kohlenspitzen. Das schwache Licht bei Verbrennung von Phosphor in Chlor schien eine Ausnahme von dem besagten Gesetze zu bilden, indem gemäfs der hohen Dichte des Phosphortrichlorids die Lichtentwicklung eine bedeutende sein sollte. Aber der Lichtglanz einer Flamme hängt auch von ihrer Temperatur ab. Letztere mufs im erwähnten Falle bedeutend geringer sein als bei der Verbrennung des Phosphors in Sauerstoff, da nach Andrews 1[gr] Phosphor in letzterem Falle 2085 Wärmeeinheiten liefert, im ersteren nur 470, und man voraussetzen darf, dafs die specifische Wärme der Phosphorsäure nicht in demselben Verhältnifs beträchtlicher ist als diejenige des Phosphortrichlorids. Dem entsprechend erhielt Frankland ein glänzendes weifses Licht, wenn Er die Elemente Phosphor und Chlor vorher auf 500° erhitzte.

Vorgang in leuchtenden Flammen.

E. W. Hilgard (1) macht vorwiegend geschichtliche Bemerkungen über unsere Kenntnifs des Vorgangs in leuchtenden Flammen.

Messung der Lichtstärke.

W. Crookes (2) hat eine Abhandlung veröffentlicht über Messung der Leuchtkraft des Lichts, in welcher Derselbe auch ein Photometer beschreibt, das sich auf die Polarisation des Lichts gründet. Derselbe bemerkt nachträglich, dafs ein auf gleichem Princip beruhendes, aber

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 218. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 358.

weniger empfindliches Photometer auch von Jamin construirt worden sei.

Messung der Stärke des farbigen Lichts.

C. Vierordt (1) hat ein Verfahren zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichts beschrieben.

Sichtbarkeit ultravioletter Strahlen.

Mascart (2) macht Mittheilungen über die Sichtbarkeit von ultravioletten Strahlen, wenn diese eine hinreichende Helligkeit besitzen und man sorgfältig alles fremdartige Licht ausschließt.

Nichteinwirkung des Sonnenlichts auf Verbrennung.

Ch. Tomlinson (3) hat sich durch Versuche mit gewöhnlichen Kerzen überzeugt, daſs das directe Sonnenlicht oder das zerstreute Tageslicht keinen Einfluſs hat auf die Art des Brennens und auch die Verbrennung nicht verzögert.

Zersetzungserscheinungen durch Licht.

Morren (4) hat nach dem Verfahren von Tyndall (5) das Verhalten unorganischer Gase im Sonnenlicht untersucht. Derselbe erwähnt, daſs schweflige Säure unter Abgabe von Schwefel und Bildung von Schwefelsäureanhydrid zerlegt werde, und bemerkt, daſs das saure schwefelsaure Chinin, in einer Dicke von 4 bis 5^{mm} zwischen zwei Glasplatten gebracht, einen ausgezeichneten Schirm für die Abhaltung der chemischen Strahlen gewährt. Bezüglich der Erklärung der einzelnen Versuche, welche Morren in einer besonderen Abhandlung mittheilen will, schlieſst sich Derselbe Ansichten von Abel (6) an und macht die Annahme, daſs wenn ein Körper unter gewissen Schwingungsverhältnissen sich bildet und besteht, die eigenen Schwingungen der sein Molecül zusammensetzenden Atome ver-

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 200 bis 222; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 493. — (2) Compt. rend. LXVIII, 402; Pogg. Ann. CXXXVII, 163. — (3) Chem. News XX, 149; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 225. — (4) Compt. rend. LXIX, 397; Instit. 1869, 266; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 556. — (5) Jahresber. f. 1868, 108. — (6) Vgl. diesen Bericht S. 129.

schieden sein müssen von denjenigen des Mittels, in welchem der Körper entstand.

Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodkalium.

O. Loew (1) folgert aus Versuchen über die Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodkaliumlösungen bei Gegenwart und bei Ausschlufs von Luft : 1) Sauerstoff vermag unter dem Einflufs des Sonnenlichts eine geringe Menge Jod abzuscheiden, unter Bildung von Kaliumhydrat; 2) bei überschüssigem Sauerstoff wird diese Jodausscheidung nicht vergröfsert; 3) die Ozonreaction mittels Jodkaliumstärkekleister kann nur dann eine entscheidende sein, wenn das directe Sonnenlicht seinen Einflufs nicht geltend machen konnte.

Wirkung des Lichts auf Silbersalze.

Nach Morren (2) bleibt durch Chlorwasser frisch gefälltes Chlorsilber in einem Glasrohr auch in directem Sonnenlicht weifs, so lange die Flüssigkeit noch gelb ist; erst nachdem sich diese entfärbt hat beginnt die Schwärzung, die an einem dunklen Orte wieder verschwindet u. s. f.

Einflufs verschiedener Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure und die Wasserverdampfung bei Pflanzen.

P. P. Dehérain (3) hat durch wiederholte Versuche bestätigt gefunden, dafs für die Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter die gelben und rothen Strahlen günstiger wirken als die blauen und violetten, und dafs die gleiche Beziehung auch für die Verdampfung des Wassers bestehe.

Einflufs des künstlichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen.

Ed. Prillieux (4) hat sich durch Versuche überzeugt, dafs das künstliche Licht, das electrische, das Drummond'sche und in geringerem Grade das Gaslicht, auf das Chlorophyll wie das Sonnenlicht, wenn auch weniger stark, wirkt und ihm die Fähigkeit ertheilt, Kohlensäure unter Ausscheidung von Sauerstoff zu zersetzen.

Erscheinungen der Wolkenbildung im Lichtstrahl.

J. Tyndall (5) behandelt die Erscheinungen der Wolkenbildung bei der plötzlichen Ausdehnung eines con-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 625. — (2) Chem. Centr. 1869, 608 aus Chem. News XVIII, 112. — (3) Compt. rend. LXIX, 929. — (4) Compt. rend. LXIX, 408; J. pr. Chem. CVII, 441. — (5) Chem. News XIX,

densirbaren Dampfs und macht insbesondere auch auf die Abhängigkeit der Gröfse der Wolkentheilchen von den Dichten des betreffenden Körpers in flüssiger und gasförmiger Gestalt aufmerksam. Die Kugelgestalt der Wolkentheilchen könne aus ihrem Verhalten unter dem Lichtstrahl gefolgert werden. Das Licht von kugelförmigen Theilchen sei continuirlich, während, wenn Wolken sich in festen Flocken niederschlagen, das unaufhörliche Flimmern der Wolke zeige, dafs ihre Theilchen Platten und nicht Kugeln seien. Einige Theile einer Wolke könnten aus kugelförmigen Theilchen, andere aus Flocken zusammengesetzt sein, und es zeige sich dann der Unterschied in der Ruhe des einen und in der Unruhe des anderen Theils.

Erscheinungen der Wolkenbildung im Lichtstrahl.

J. Tyndall (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die chemische Wirkung des Lichts weiter verfolgt an Substanzen, welche bei ihrer Zersetzung durch Licht wenigstens ein Product von so hohem Siedepunkt liefern, dafs sich dasselbe bei seiner Entstehung sofort niederschlägt. Als solche können angewandt werden Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylnitrit, Butylnitrit, Allyljodid, Isopropyljodid und viele andere. Es bildet sich in allen Fällen und mit allen Substanzen, wenn nur die niedergeschlagenen Theilchen durch geeignete Verdünnung hinlänglich fein sind, anfänglich eine rein blaue Wolke, ganz unsichtbar bei gewöhnlichem Tageslicht und nur wahrnehmbar bei umgebender Dunkelheit in der alleinigen Beleuchtung durch einen starken Lichtstrahl, welche aufserdem den beleuchtenden Lichtstrahl vollständig polarisirt in einer auf dem-

Chemische Wirkungen des Lichts und Polarisation des letzteren durch Substanzen in Wolkenform.

186, als Auszug aus einer Mittheilung an die Lond. R. Soc. XVII, 317; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 156; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 264; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 496. — (1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 223; N. Arch. phys. nat. XXXIV, 156. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 108.

Chemische Wirkungen des Lichts und Polarisation des letzteren durch Substanzen in Wolkenform.

selben rechtwinkeligen Richtung, ganz unabhängig von dem Brechungsindex der einzelnen Substanzen. Bei weiterem Verlauf ändert sich die Richtung des Maximums der Polarisation mit der Textur der Wolke. Tyndall zweifelt nicht daran, dafs Wassertheilchen in äufserst fein zertheiltem Zustand, wie sich dieselben sicherlich in den höheren Regionen der Atmosphäre vorfänden, dieselbe Wirkung hervorbringen würden, und erklärt hiernach die blaue Färbung des Himmels und die Polarisation des Himmelslichts.

Neuer Polarisator.

Jamin (1) beschreibt einen nach Seiner Angabe von H. Soleil verfertigten neuen Polarisator. Derselbe besteht aus einem parallelepipedischen Trog von Glas, gefüllt mit Schwefelkohlenstoff, in welchem eine sehr dünne Kalkspathlamelle unter zweckmäfsiger Neigung aufgestellt ist. Jeder natürliche Lichtstrahl wird in dem Kalkspath in zwei andere zerlegt, einen ordentlichen und einen aufserordentlichen; allein da der Index des letzteren Strahls geringer ist als der des Schwefelkohlenstoffs, so wird er total reflectirt und blofs der ordentliche Strahl, polarisirt in der Einfallsebene, geht durch den Trog. Dieser Apparat ersetze das Nicol'sche Prisma in allen seinen Anwendungen vollständig; er gewähre ein grofses Gesichtsfeld, und da er nur eine sehr dünne Kalkspathplatte erfordere, sei er auch nicht kostspielig.

Beleuchtung transparenter Körper.

J. L. Soret (2) schreibt die Beleuchtung transparenter Körper und insbesondere des Wassers fremden Körpertheilchen zu, welche alle Flüssigkeiten unvermeidlich suspendirt enthielten. A. Lallemand (3) tritt dieser Ansicht entgegen, worauf Soret (4) eine Gegenerwiderung folgen läfst.

(1) Compt. rend. LXVIII, 221; Pogg. Ann. CXXXVII, 174. — (2) Compt. rend. LXIX, 1192; sehr ausführl. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 129. — (3) Compt. rend. LXIX, 1294; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 169. — (4) N. Arch. ph. nat. XXXVII, 174.

J. L. Soret (1) hat durch Versuche, zu welchen Ihm die Arbeiten Tyndall's (2) über die Polarisation des Himmelslichts und die optischen Eigenschaften von Substanzen in Wolkenform den Anstofs gegeben haben, gefunden, dafs die blaue Farbe des Wassers (des Genfer Sees) wenigstens theilweise suspendirten festen Theilchen zuzuschreiben ist.

Blaues Licht des Wassers.

A. Boué (3) giebt eine Zusammenstellung von Beobachtungen über Farbe und Phosphorescenz des Seewassers.

Farbe und Phosphorescenz des Seewassers.

Poggendorff (4) zeigt, wie man die Holtz'sche Electrisirmaschine zur Erregung der Phosphorescenz von Leuchtsteinen anwenden kann (5).

Phosphorescens-Erregung.

E. Becquerel (6) bemerkt, dafs phosphorescirende Körper activ werden durch Strahlen verschiedener Brechbarkeit, dafs aber nach einem wie es schiene allgemeingültigen Gesetze (7) ein Körper, auf welchen z. B. blaue Strahlen einwirken, wohl Strahlen von geringerer Brechbarkeit als Blau, aber nicht von gröfserer Brechbarkeit aussenden könne. Die Untersuchung der Wirkung verschieden brechbarer Strahlen auf die Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle, welche eine lange Dauer der Wirkung des Lichts zeigen, habe zu folgenden Schlüssen geführt : 1) Die brechbarsten Strahlen und vorzüglich diejenigen jenseits des Violet sind im Allgemeinen die activsten; 2) die verschiedenen Theile des Sonnenspectrums sind ungleich activ; 3) gewisse Substanzen können ver-

Einwirkung verschieden brechbarer Strahlen auf phosphorescirende (fluorescirende) Körper.

(1) Compt. rend. LXVIII, 911. — (2) Jahresber. f. 1868, 110 und dieser Bericht S. 165. — (3) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 251. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 336. — (5) Bezüglich der Anwendung des Magnesiumlichts zu gleichem Zweck vgl. Schrötter, Jahresber. f. 1865, 96. — (6) Compt. rend. LXIX, 994; im Ausz. Instit. 1869, 361. — (7) Ann. chim. phys. [3] LV, 58; E. Becquerel, La Lumière, ses causes et ses effets, 1867, I, 302.

Einwirkung verschieden brechbarer Strahlen auf phosphorescirende (fluorescirende) Körper.

schiedene Abstufungen zeigen, je nach der erregenden Stelle des Spectrums, wie gewisse Präparate von Schwefel-Baryum und -Calcium (1); 4) die wenigst brechbaren Strahlen, von Blau bis oberhalb des Roth, haben die besondere Wirkung, phosphorescirende Körper auszulöschen (2). Hiermit in Uebereinstimmung findet nun Becquerel bei Untersuchung der Körper, welche nur eine kurze Dauer der Wirkung des Lichts zeigen, wie Aluminium, Kalkverbindungen, Uransalze u. s. w., 1) dafs verschieden brechbare Strahlen verschieden wirken auf jeden Körper; 2) dafs in dem Spectrum active Stellen durch nicht active getrennt sein können; 3) dafs das von den Körpern ausgesandte Licht von verschiedener Farbe sein kann, je nach der Wellenlänge der activen Strahlen, wiewohl zwischen der Farbe dieser Strahlen und derjenigen des ausgestrahlten Lichts keine nothwendige Beziehung besteht. Nach Becquerel scheint ferner die Basis einer chemischen Verbindung das specifische Verhalten dieser zu bedingen.

Fluorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang des electrischen Funkens.

E. Sarasin (3) hat gefunden, dafs nach dem Durchgang des electrischen Funkens durch verdünnte Gase der Sauerstoff allein unter den einfachen Gasen Fluorescenz zeige. Von den zusammengesetzten Gasen liefsen keine diese Eigenschaft erkennen, welche nicht Sauerstoff als chemischen Bestandtheil enthielten. Dem gegenüber behauptet Morren (4) in Uebereinstimmung mit Seinen (5) früheren Untersuchungen, dafs zur Erzeugung von Fluorescenz die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff, frei oder verbunden, und fernerhin diejenige einer

(1) Ebendaselbst. — (2) Ann. chim. phys. [3] XXII, 344; Compt. rend. LXIII, 143; E. Becquerel, la Lumière etc. I, 144. — (3) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 243; Pogg. Ann. CXL, 425; Ann. chim. phys. [4] XIX, 180; im Ausz. Instit. 1869, 113; vgl. auch das. 137; Ann. chim. phys. [4] XVII, 501. — (4) Instit. 1869, 147; Compt. rend. LXVIII, 1033; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XII, 345. — (5) Jahresber. f. 1865, 83.

Säure erforderlich sei. Derselbe (1) beobachtete weiter bei Seinen Versuchsumständen die Bildung eines gelblichen pulverförmigen Niederschlags am positiven Pol, welcher Niederschlag der Sitz der Fluorescenz sei und der, auch von weifser Farbe erhalten, aus wasserfreier Schwefelsäure und Oxyden des Stickstoffs bestehe. Nach De la Rive (2) bleibt noch zu untersuchen, ob der vollkommen reine Sauerstoff gut fluorescire, wie diefs Sarasin unter Bestätigung eines schon von E. Becquerel erhaltenen Resultats geglaubt hat, oder ob hierfür die Beimengung einer sehr kleinen Stickstoffmenge unerläfslich sei.

Fluorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang des electrischen Funkens.

Alvergniat (3) macht darauf aufmerksam, dafs Geifsler'sche Röhren durch einfaches Reiben mit der trocknen Hand oder einem Stück Seide leuchtend werden. Die Fluorescenz ist jedoch schwach, nimmt aber zu, wenn sich in der Röhre Substanzen befinden, die unter dem Einflufs der Electricität fluorescirend werden.

Leuchten Geifsler'scher Röhren durch Reiben.

F. P. Le Roux (4) hat durch zahlreiche Versuche sich überzeugt, dafs das vorbesprochene Leuchten einer electrostatischen Induction innerhalb der verdünnten Gase zuzuschreiben ist. Eine Geifsler'sche Röhre wird leuchtend in der Nähe einer dünnen Platte von gehärtetem Kautschuk, welche man auf ihrer der Röhre entgegengesetzten Seite reibt. Nähert man einen electrisirten Körper ziemlich lebhaft einem trocknen Glasgefäfs, welches ein behufs der Erlangung der Leitfähigkeit hinreichend verdünntes Gas (Wasserstoff, Stickoxydul u. s. w.) enthält, so entsteht ein oft sehr glänzender Lichtschein; dieselbe Wirkung ruft die Entfernung des electrisirten Körpers hervor. Le Roux (5) macht von den beobachteten Thatsachen

Leuchten verdünnter Gase durch electrostatische Induction.

(1) Instit. 1869, 187; Compt. rend. LXVIII, 1260; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XII, 446. — (2) Instit. 1869, 188; Compt. rend. LXVIII, 1237; Ann. chim. phys. [4] XIX, 191. — (3) Chem. News XIX, 176. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1104. — (5) Compt. rend. LXVIII, 1265; Instit. 1869, 193; J. pharm. [4] X, 415; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 407.

Leuchten verdünnter Gase durch electrostatische Induction.

Gebrauch für die Erklärung einiger meteorologischer Erscheinungen, wie des Polarlichts, des Wetterleuchtens. Ferner hat Le Roux gelegentlich Seiner Versuche mit verdünnten Gasen die Beobachtung gemacht, daſs Glas sich durch Vermittlung gasiger Leiter mit derselben Leichtigkeit mit Electricität belädt wie mittels metallischer Leiter, und hierauf die Construction einer Leydener Flasche gegründet, deren Metallbelegung durch ein verdünntes Gas ersetzt ist.

P. Volpicelli (1) hat ebenfalls Versuche beschrieben über die Lichtwirkungen durch electrische Influenz in verdünnten, in Glasröhren eingeschlossenen Gasen. Derselbe glaubt, daſs die von Ihm beobachteten Lichtentwicklungen von einem Minimum des Widerstands herrühren, welchen die hinreichend verdünnten Gase in den Glasröhren der Bewegung der Electricität entgegensetzen.

Fluorescirende Flüssigkeiten in Geiſsler'schen Röhren.

G. Seelhorst (2) hat die Flüssigkeiten, welche in Geiſsler'schen Röhren enthalten sind, behufs ihrer Herstellung untersucht. Von den Pariser Lieferanten war angegeben, daſs es Lösungen von salpeters. Uranoxyd für grüne Fluorescenz, schwefels. Kobaltoxydul für Rosa, salpeters. Nickeloxydul für Gelb, ameisens. Kupferoxyd und saurem schwefels. Chinin für Blau seien. Seelhorst erkannte, daſs nur bei der Chininlösung keine falsche Angabe stattfand. Weder eine Kobaltlösung noch das Nickelsalz fluorescirte, auch war keine Röhre mit Fluorescenz von Rosafarbe zu finden. Die Lösung von ameisens. Kupferoxyd fluorescirte eben so wenig, und die so benannte Flüssigkeit war eine Lösung von Petroleum in Alkohol und Aether. Die Untersuchung einer Anzahl von alkoholischen und wässerigen Lösungen auf ihre Fluorescenz ergab

(1) Compt. rend. LXIX, 730. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 167; N. Arch. ph. nat. XXXV, 302; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 497.

als geeignet für die Füllung der Röhren : Tinct. rad. Curcumae, gelbgrün; Tinct. sem. Daturae, tiefgrün; Tinct. guajaci, dunkelblau; Tinct. ligni quassiae, hellblau; Tinct. cortic. Aesculi, blaugrün; Petroleum, hellblau; Rufs mit Alkohol extrahirt, grünlich blau; saures schwefels. Chinin, hellblau. Eine rothe Fluorescenz konnte nicht erhalten werden. Mechanikus Fr. Heller in Nürnberg hat mit oben genannten Flüssigkeiten gefüllte Röhren vorräthig.

Fluorescirende Flüssigkeiten in Geifsler'schen Röhren.

Fluorescenz des Chinins erzeugende und vernichtende Säuren.

Stokes (1) hat, in Fortsetzung früherer (2) Untersuchungen, die Fluorescenzerscheinungen am Chinin eingehender studirt. Chinin giebt selbst in verdünnter alkoholischer Lösung auf Zusatz der geringsten Menge Schwefelsäure starke Fluorescenzerscheinungen, Salzsäure läfst dieselben verschwinden, und in einer Chininlösung mit Salzsäure vermag Schwefelsäure keine Fluorescenz hervorzurufen. Fluorescenz bringen hervor : Essigsäure, Arsensäure, Benzoësäure, Chlorsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Unterschwefelsäure, Jodsäure, Aepfelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Ueberchlorsäure, Phosphorsäure, Kieselfluorsäure, Bernsteinsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Valeriansäure; Fluorescenz vernichten: die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen, Ferrocyanwasserstoff, Palladiocyanwasserstoff, Platinocyanwasserstoff, Sulfocyanwasserstoff und die unterschwefligs. Salze. Diese Eintheilung falle mit der früheren von Halogen- und Oxysalzen zusammen, nur seien bisher die unterschwefligs. Salze nicht mit den Chlor- und Jodverbindungen betreffs ihrer Constitution verglichen worden.

Neue fluorescirende Substanzen.

J. Parnell (3) bemerkt, dafs bei der Bereitung des Anilinroths durch Behandlung von Anilin mit Quecksilberchlorid eine in Wasser unlösliche, in Aether lösliche fluor-

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 174; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 165. — (2) Jahresber. f. 1864, 100. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 186; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 498.

Neue fluorescirende Substanzen.

escirende Substanz, Fluoranilin, entsteht, die manchmal den zehnten Theil beträgt. Die Lösung ist grünlichgelb von grüner Fluorescenz. Ersetzt man das Quecksilberchlorid durch Zinnchlorid, so erhält man neben Fluoranilin eine zweite blau fluorescirende Substanz.

Electrisches Phosphoroscop.

Laborde (1) beschreibt ein electrisches Phosphoroscop, welches sich auf dasselbe Princip gründe, wie dasjenige von Becquerel. Hierauf bemerkt Becquerel (2), dafs er schon vor einem Dutzend Jahren ein derartiges Instrument beschrieben habe und wiederholt die betreffende Stelle (3).

Refractionsäquivalente der Elemente.

J. H. Gladstone (4) theilt im Anschlufs an frühere (5) Untersuchungen die umstehende Tabelle der Refractionsäquivalente der Elemente mit. Derselbe bemerkt, dafs für einige Elemente die erhaltenen Werthe auf die nämliche Zahl innerhalb der wahrscheinlichen Versuchsfehler hindeuten, dafs dagegen in anderen Fällen auf verschiedene Refractionsäquivalente hingewiesen werde. So habe das Eisen einen bestimmten Werth in seinen Oxydulsalzen und einen anderen in seinen Oxydsalzen; die höher oxydirten Verbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens und Stickstoffs geben Zahlen, welche von denjenigen der einfacheren Verbindungen verschieden sind. Analoge Elemente zeigen nahezu dasselbe Brechungsvermögen, wie Brom und Jod, Arsen und Antimon, Kalium und Natrium, Mangan und Eisen, Nickel und Kobalt.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1576. — (2) Compt. rend. LXIX, 33. — (3) Aus Ann. chim. phys. 1859 [3] LVII, 44. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 49. — (5) Jahresber. f. 1863, 98; f. 1868, 118.

Refractionsäquivalente der Elemente.

Refractionsäquivalente der Elemente :

Element	Atom-gewicht	Refractionsäquivalent	Specifisches Brechungsvermögen
Aluminium	27,4	8,4	0,307
Antimon	122	24,5 ?	0,201 ?
Arsen	75	15,4 (andere Werthe ?)	0,205
Baryum	137	15,8	0,115
Bor	11	4,0	0,364
Brom	80	15,3 in gelösten Salzen 16,9	0,191 oder 0,211
Cadmium	112	13,6	0,121
Cäsium	133	13,7 ?	0,103 ?
Calcium	40	10,4	0,260
Kohlenstoff	12	5,0	0,417
Cerium	92	13,6 ?	0,148 ?
Chlor	35,5	9,9 in gelösten Salzen 10,7	0,279 oder 0,301
Chrom	52,2	15,9 in Chromaten 23 ?	0,305 oder 0,441 ?
Kobalt	58,8	10,8	0,184
Kupfer	63,4	11,6	0,183
Didym	96	12,8 ?	0,133 ?
Fluor	19	1,4 ?	0,073 ?
Gold	197	24,0 ?	0,122 ?
Wasserstoff	1	1,3 in Wasserstoffsäuren 3,5	1,3 oder 3,5
Jod	127	24,5 in gelösten Salzen 27,2	0,193 oder 0,214
Eisen	56	12,0 in Eisenoxydsalzen 20,1	0,214 oder 0,359
Blei	207	24,8	0,120
Lithium	7	3,8	0,543
Magnesium	24	7,0	0,292
Mangan	55	12,2 im Permanganat 26,2 ?	0,222 oder 0,476 ?
Quecksilber	200	20,2 ?	0,101 ?
Nickel	58,8	10,4	0,177
Stickstoff	14	4,1 in hohen Oxyden 5,3	0,293 oder 0,379
Sauerstoff	16	2,9	0,181
Palladium	106,5	22,4 ?	0,210 ?
Phosphor	31	18,3 (andere Werthe ?)	0,590
Platin	197,4	26,0	0,132
Kalium	39,1	8,1	0,207
Rhodium	104,4	24,2 ?	0,232 ?
Rubidium	85,4	14,0	0,164
Silicium	28	7,5 ? in Silicaten 6,8	0,268 ? oder 0,243
Silber	108	15,7 ?	0,145 ?
Natrium	23	4,8	0,209
Strontium	87,5	13,6	0,155
Schwefel	32	16,0 (andere Werthe)	0,500
Thallium	204	21,6 ?	0,106 ?
Zinn	118	19,2 ?	0,163 ?
Titan	50	25,5 ?	0,510 ?
Vanadium	51,2	25,3 ?	0,494 ?
Zink	65,2	10,2	0,156
Zirkonium	89,6	21,0 ?	0,234 ?

Die mit ? bezeichneten Werthe sind entweder nur aus einer Verbindung abgeleitet, oder die verschiedenen Bestimmungen sind nicht nahe übereinstimmend.

Brechung und Dispersion des Flint- und Kronglases sowie des Quarzes und Kalkspaths.

Van der Willigen (1) veröffentlicht die Dispersionsformeln, zu welchen Er durch Untersuchung der Brechung und Dispersion des Flint- und Kronglases, sowie des Quarzes und des isländischen Kalkspaths gelangt ist. Die Einzelheiten dieser Untersuchung hat Derselbe (2) anderwärts veröffentlicht.

Dispersion des Glycerins.

J. B. Listing (3) fand für das Glycerin bei 15° folgende Brechungsindices für sämmtliche Frauenhofersche Linien :

A	B	C	D	E
1,466151	1,467739	1,468770	1,471092	1,474053
	F	G	H	
	1,476556	1,481286	1,485320.	

Die Refraction des Glycerins zeigt starke Veränderlichkeit bei geringen Temperaturänderungen und ebenso in Folge einer bedeutenden Anziehung zu dem Wasser der damit in Berührung kommenden Luft.

Lichtabsorption der Luft.

H. Wild (4) hat Untersuchungen über die Lichtabsorption der Luft ausgeführt und gefunden, daſs der in der Luft suspendirte, nur durch ganz besondere Vorsichtsmaſsregeln entfernbare Staub deren Durchsichtigkeit in sehr hohem Grade verringert, und daſs die von Staub nahezu befreite Luft mehr Licht absorbirt, wenn sie mit Wasserdampf gesättigt, als wenn sie trocken ist.

Fortschritte der Spectralanalyse.

A. S. Herschel (5) hat die Methoden und neueren Fortschritte der Spectralanalyse besprochen.

Constitution der Lichtspectren.

Lecoq de Boisbaudran (6) hat eine Theorie der Bildung und Constitution der Lichtspectren gegeben, welche die letzteren auf verschiedene Bewegungen verschieden be-

(1) Arch. néerland. IV, 451. — (2) Archives du Musée Teyler II, 183. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 487; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 499. — (4) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 173 aus Mittheilungen der bernischen naturforschenden Gesellschaft. — (5) Chem. News XIX, 157. — (6) Compt. rend. LXIX, 445 bis 451, 606 bis 614, 657 bis 664, 694 bis 700; im Ausz. theilweise Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 614.

schaffener Molecüle zurückführt. Zur Bewahrheitung der theoretischen Ergebnisse unterwirft Derselbe die Spectren der verschiedenen Alkalimetalle, der Erdmetalle, des Stickstoffs einer eingehenderen vergleichenden Betrachtung.

Vergleichbare Spectralscale.

A. Weinhold (1) erwähnt in einer Abhandlung über eine vergleichbare Spectralscale zunächst die Uebelstände der bei Spectralbeobachtungen meist angewendeten photographirten Scalen, und zeigt dann ausführlich, wie unter gewissen Bedingungen sich die von Wrede (2) beobachteten Interferenzabsorptionsstreifen im Spectrum des von einem dünnen Glimmmerblatt reflectirten Lichts zu einer Scale benutzen lassen, welche den Vortheil bietet, dafs ihre Angaben streng vergleichbar sind, und an der zugleich die beobachteten Abstände verschiedener Farben fast genau den Differenzen der Schwingungszahlen derselben proportional sind, so dafs sich diese Scale sehr gut an die von Listing (3) vorgeschlagene Farbenscale anschliefst.

Reversions-Spectroscop.

F. Zöllner (4) hat eine Arbeit veröffentlicht über ein neues Spectroscop, welches Er Reversionsspectroscop nennt, nebst Beiträgen zur Spectralanalyse der Gestirne.

Binoculares Spectrum-Mikroscop.

W. Crookes (5) giebt die Abbildung und Beschreibung eines Spectrum-Mikroscops für zwei Augen, welches die Prüfung des Spectrums von Gegenständen von der Kleinheit eines einzelnen Blutkörperchens gestatte.

Optische Erscheinungen des Opals.

W. Crookes (6) hat einige optische Erscheinungen des Opals untersucht und die durch das vorerwähnte Spectrum-Mikroscop erhaltenen Transmissionsspectren beschrieben und abgebildet.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 417; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XX, 217. — (2) Pogg. Ann. CXXXIII, 253; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XX, 216. — (3) Pogg. Ann. CXXXI. — (4) Pogg. Ann. CXXXVIII, 32; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 360; Sill. Am. J. [2] XLIX, 58; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 475; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 260. — (5) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 383. — (6) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 388.

Kohlenstoff-spectren.

W. M. Watts (1) spricht nach angestellten Beobachtungen dem Element Kohlenstoff vier verschiedene Spectren zu, von denen jedes wiederum Varietäten zeigt. Die einzelnen Spectren sind durch Abbildung und ausführliche Beschreibung näher bezeichnet, unter Angabe der Versuchsbedingungen ihres Entstehens. Zu den Quellen der verschiedenen Spectren gehören die Flammen von Aethylen, Cyan, Kohlenoxyd, Naphtalin, Kohlenstoffbisulfid, Kohlenstofftetrachlorid, Amylalkohol, Sumpfgas, die Bessemerflamme, die Spiegeleisenflamme, die Koksflamme, der Inductionsfunken in Kohlenoxyd oder Kohlensäure, die directe electrische Entladung in einer wenig Wasserstoff und eine Spur von Methyloxaläther enthaltenden Röhre. Derselbe kohlenstoffhaltige Körper kann je nach Umständen nicht nur verschiedene Varietäten desselben Spectrums, sondern auch verschiedene Arten von Spectren liefern. Watts findet in der Bestimmung der Erzeugungsbedingungen der verschiedenen Formen der Kohlenstoffspectren beträchtliche Schwierigkeiten. Bei der geringen Kenntnifs der Temperatur von Gasen, welche durch electrische Entladung erglühen, könne man nicht mit einiger Sicherheit die auf diese Weise erhaltenen Spectren mit den Flammenspectren kohlenstoffhaltiger Verbindungen vergleichen. Auch scheine man keineswegs berechtigt, die Verschiedenheiten der electrischen Spectren einfach der verschiedenen Temperatur der erhitzten Gase beizumessen. Bezüglich des Näheren müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Gasspectren.

E. Frankland und J. N. Lockyer (2) haben Untersuchungen über Gasspectren ausgeführt in Bezug auf die Constitution der Sonne und der Sterne. Bei Anwen-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 249. — (2) Compt. rend. LXVIII, 420; LXIX, 264; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 289; XVIII, 79; N. Arch. ph. nat. XXXIV, 341; XXXVII, 349; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 67 (theilweise); im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 85, 165, 337, 742.

dung einer schwachen Batterie tritt die Spectrallinie h des *Wasserstoffs* nicht auf und deutet eine Erscheinung derselben daher auf höhere Temperatur. Durch Veränderung des Drucks und der Temperatur gelang es, das Spectrum des Wasserstoffs auf die eine Linie F zu reduciren; ebenso konnte das Spectrum des *Stickstoffs* auf eine Linie im Grün beschränkt werden. In ähnlicher Weise schreiben Frankland und Lockyer die Verminderung der Absorptionslinien des *Eisens*, *Magnesiums* u. s. w. einer Verringerung der Dichte und Temperatur des absorbirenden Mediums zu. Diese Annahme wurde durch Versuche an dem electrischen Funken zwischen zwei Magnesiumpolen u. s. w. bestätigt.

Gasspectren.

P. Secchi (1) hat bemerkt, dafs das Spectrum in den Kugeln der Geifsler'schen Röhren nicht immer dasselbe ist, wie in der Capillarröhre. Röhren von Avergniat und die gewöhnlichen Röhren des Handels boten dieselbe Erscheinung, welche an Stickstoff, Brom und Chlor und selbst an Wasserstoff beobachtet wurde. Diese Thatsachen zeigen nach Secchi, dafs unter demselben Druck Temperaturverschiedenheiten in demselben Schliefsungsbogen Aenderungen der Spectren bewirken können. Lecoq de Boisbaudran (2) giebt an, diese Erscheinung schon früher beobachtet zu haben und beschreibt für Stickstoff des Näheren: 1) das Spectrum des vom positiven Pol ausgehenden Lichtscheins; 2) dasjenige des blauen Lichts am negativen Pol; 3) dasjenige der Lichtlinie (*trait du feu*). Derselbe macht darauf aufmerksam, dafs auch die Metalle und ihre Salze verschiedene Spectren zeigen je nach der Art und Stärke der Wärmequelle.

Verschiedenheit der Spectren unter verschiedenen Umständen.

(1) Compt. rend. LXIX, 1052; Instit. 1869, 386; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 264. — (2) Compt. rend. LXIX, 1189; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 264; kurze Anzeige Chem. Centr. 1870, 33.

Gasspectren bei steigendem Druck.

A. Wüllner (1) hat im Anschlufs an Seine (2) früheren Arbeiten und unter Bezugnahme auf die Versuche von Frankland (3), nach welchen eine Wasserstoffflamme in Sauerstoff von hohem Drucke brennend mit hellem Lichte leuchtet und ein ganz continuirliches Spectrum liefert wie die festen Körper, die Veränderungen beobachtet, welche die Spectren der Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei stufenweise erhöhtem Druck zeigen. Die Geifsler'sche Röhre, welche mit dem Spectroscop beobachtet wurde, während der Strom eines starken Ruhmkorff-schen Apparats hindurchging, war so eingerichtet, dafs man in ihr den Gasdruck steigern konnte, bis der Inductionsstrom nicht mehr hindurchdrang. Das Spectrum des *Wasserstoffs* wurde beobachtet bei einem von 200^{mm} bis 2240^{mm} steigenden Druck. Dabei zeigte sich ein allmäliges Verschwinden der Wasserstofflinien. Die Lichtstärke nahm ab bis zu 671^{mm}, dann wurde sie immer grösser. Das Spectrum nahm immer mehr das Ansehen eines gar nicht schattirten continuirlichen an, das sich von dem eines glühenden festen Körpers nur durch anders vertheilte, den Wasserstofflinien entsprechende Helligkeit, durch geringere Ausdehnung und durch die Discontinuität bei H_α unterscheidet. Durch Einschaltung einer Leydener Flasche wurde schon bei einem Drucke von 1070^{mm} das Spectrum nahezu continuirlich. Dabei war die Helligkeit des von Wasserstoff ausgesandten Lichts so grofs, dafs die Natriumlinie zuweilen schon als dunkle Linie auftrat, zuweilen hell, zuweilen gar nicht erschien. Bei 1230^{mm} war dann das Spectrum wahrhaft blendend und zeigte die Natriumlinie als schöne dunkle Linie, ein Beweis, dafs zur Erzeugung einer Frauenhofer'schen Linie nicht das Licht

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 337; in ausführlicherem Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVI, 34; Phil. Mag. [4] XXXIX, 365; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1870, 280; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 483. — (2) Jahresber. f. 1868, 125. — (3) Jahresber. f. 1868, 135.

Gasspectren bei steigendem Druck.

eines glühenden festen Körpers erforderlich ist. Dieses Spectrum dehnt sich nicht über die Grenzen aus, innerhalb deren dasselbe sich sofort zeigt, wenn der Wasserstoff überhaupt zu leuchten beginnt; während dagegen losgerissene und glühend gewordene feste Theilchen ein weit ausgedehnteres Spectrum liefern würden. Das Spectrum des *Sauerstoffs* nahm von 10^{mm} an beim Steigen des Drucks an Lichtstärke ab. Bei 200^{mm} war es kaum mehr zu beobachten. Dann aber nahm die Helligkeit zu, bis bei 800^{mm} der Strom nicht mehr das Gas durchdrang. Das bei 10^{mm} alle von Plücker beschriebenen Linien zeigende Spectrum behielt diese fortwährend, nur wurde bei höherem Druck der Hintergrund allmälig continuirlich erhellt, so dafs schliefslich die Linien an der rothen Seite des Spectrums in dem continuirlichen Spectrum zu verschwinden anfingen. Auch hier traten die Erscheinungen früher ein, wenn die Temperatur in der Röhre durch Einschaltung einer Leydener Flasche erhöht wurde. Schon bei 80^{mm} war das ganze eben beschriebene Spectrum zu beobachten. Dafs auch der helle continuirliche Hintergrund dem Sauerstoff angehörte, folgt aus der Lage des continuirlichen Spectrums zwischen den äufsersten von Plücker beobachteten Sauerstofflinien. Möglichst reiner *Stickstoff* zeigte bei niederem Druck das schöne Spectrum erster Ordnung, dessen Lichtstärke schon bei 25^{mm} sehr abnahm und bei 260^{mm} fast verschwand. Bei diesem Druck beginnt schon hier und da eine Linie des zweiten Stickstoffspectrums aufzublitzen, welches bis 400^{mm} ausgebildet ist, aber bis 500^{mm} mit den Resten des ersten abwechselnd auftritt unter stärker werdendem Licht. Ueber 500^{mm} ist nur das zweite Spectrum zu beobachten und hinter diesem hellt sich der Hintergrund allmälig auf, die glänzenden Linien zeigen sich auf einem continuirlichen Spectrum. Bei 780^{mm} drang der Strom nicht mehr durch das Gas. Durch Einschaltung einer Leydener Flasche wurde die Erscheinung nur glän-

zender, aber bei 500mm drangen die Entladungen nicht mehr durch.

Spectren der Gase.

Dubrunfaut (1) bezweifelt die von mehreren Forschern angenommene Existenz mehrerer (2) Spectren desselben einfachen Gases, indem Er auf die fast unüberwindlichen Schwierigkeiten hinweist, Gase vollkommen rein darzustellen. Möglichst reiner *Wasserstoff* und *Sauerstoff* zeigten aufser ihren eigenen Spectren stets die den Stickstoff bezeichnenden Linien und Bänder. Die Gegenwart des letzteren lasse sich auch nachweisen durch den Inductionsfunken, bei dessen Durchgang durch Wasserstoff sich Ammoniak, durch Sauerstoff sich röthliche Dämpfe bildeten. Ueber die Reinheit des *Stickstoffs* gebe das Spectroscop nicht so leicht Aufschlufs. Der Glanz und die Menge seiner Bänder würden die bezeichnenden Linien des etwa vorhandenen Wasserstoffs verwischen.

Nordlichtspectrum.

J. A. Ångström (3) beobachtete im Winter 1867 bis 1868 mehrmals von dem leuchtenden Bogen, der das dunkle Segment umsäumt und bei schwachen Nordlichtern nie fehlt, das Spectrum. Das Licht desselben war fast monochromatisch und bestand aus einer einzigen hellen Linie (4), welche links von der bekannten Liniengruppe des Calciums lag. Nach Erweiterung der Spalte wurden auch Spuren von drei sehr schwachen Streifen beobachtet, die sich fast bis an F hin erstreckten. Im März 1867 gelang es Ångström, eine Woche hindurch in dem Zodiakallicht, welches sich damals mit einer für die Breite von Upsala wahrhaft aufserordentlichen Stärke entfaltete, die-

(1) Compt. rend. LXIX, 1245; Instit. 1869, 404; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 412; Chem. Centr. 1870, 51; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 745. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 125 und diesen Bericht S. 176 bis 180. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 161 aus Ångström's Werk „Recherches sur le spectre solaire", Upsal 1868; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 246. — (4) Vgl. Struve, Jahresber. f. 1868, 128.

selbe Spectrallinie zu beobachten. Sehr merkwürdig ist es, dafs die bezeichnete Linie mit keiner der bekannten Linien in den Spectren einfacher und zusammengesetzter Gase zusammenfällt.

Spectrum des Schwefels.

G. Salet (1) theilt mit, dafs der Schwefel beim Verbrennen in der Luft eine blaue Flamme giebt, welche mit dem Prisma analysirt ein continuirliches Spectrum liefere. Der Wasserstoff, in Sauerstoff auch bei gewöhnlichem Druck verbrannt, gebe ebenfalls ein continuirliches Spectrum (2); untersuche man aber die Flamme des Wasserstoffs, in welche man Schwefeldämpfe geleitet habe, mit dem Spectroscop, so gewahre man ein sehr schönes und sehr complicirtes Spectrum, welches 1864 zuerst Mulder beschrieben habe. Dasselbe beobachtete man aber nur in dem centralen, schön blauen Kern der Flamme, welcher aus fast reinem und eine relativ niedrige Temperatur besitzendem Wasserstoff bestehe. Das Spectrum des Schwefels bestehe aus einer Menge heller und fast gleichabständiger Linien in dem Grün und dem Blau. Nach der Seite des Violets gruppiren die Linien sich zu Streifen und man erblicke ganz zu Anfang zwei oder drei dieser Gruppen, in deren jeder man leicht zum wenigsten zwei Hauptlinien unterscheide. Das besagte Spectrum erhalte man auch unter mannigfachen anderen Umständen, unter welchen die Bildung von Schwefel als möglich erscheine. So wenn man die aus der Platinspitze eines gewöhnlichen Löthrohrs brennende Wasserstoffflamme gegen die Oberfläche eines Bades von Schwefelsäure treibe, oder gegen einen Krystall von schwefels. Ammoniak, Glaubersalz, Alaun, Gyps u. s. w. Dasselbe Resultat erhalte man auch mit Sulfiten und Hyposulfiten, aber nicht mit schwefels. Baryt; dagegen sogar wenn man

(1) Compt. rend. LXVIII, 404; Bull. soc. chim. [2] XI, 302; Pogg. Ann. CXXXVII, 171; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 59, 75. — (2) Vgl. Frankland, Jahresber. f. 1868, 185.

die Flamme des Wasserstoffs an der Oberfläche einer Proberöhre oder Flasche von weichem Glas herumführe, was sich durch den Schwefelgehalt der Gläser sowie auch durch die allgemeine Verbreitung von schwefels. Natron und Schwefelsäure erkläre.

Spectrum des Acetylens.

Berthelot und F. Richard (1) haben das Licht, welches beim Durchschlagen des Inductionsfunkens durch ein Gemisch von 1,7 bis 3 pC. Acetylen mit Wasserstoff entsteht, unter verschiedenen Druckverhältnissen spectroscopisch untersucht. Aufser den Wasserstoff- und Kohlenstofflinien haben Dieselben bei schwachem Druck zwischen Gelb und Grün eine Menge glänzender schmaler Bänder erkannt, welche nahezu gleichweit von einander abstehen und durch feine schwarze Linien getrennt sind. Sie halten diese Gruppe von Linien und Bändern für Kennzeichen des Acetylens. Bei gewöhnlichem Druck sind dieselben nicht sichtbar, aber an ihrer Stelle ist das Spectrum continuirlich. Mischungen von Cyanwasserstoff gaben nichts diese Säure Bezeichnendes.

Absorptionslinien des Chlors.

Morren (2) erinnert daran, dafs alle farbigen Dämpfe, z. B. der des Chlors, des Broms, der Untersalpetersäure, der Chlorochromsäure u. s. w. die Eigenschaft haben, in dem Spectrum des durch sie hindurchgeleiteten Sonnenlichts zahlreiche, mannigfaltige und characteristische Absorptionslinien hervorzubringen, und dafs nur für das Chlor diese Wirknng noch nicht nachgewiesen worden sei. Morren hat nun mit einem kräftigeren Spectroscop die Absorptionslinien des Chlors leicht wahrgenommen und dieselben, bezogen auf das von Kirchhoff veröffentlichte Spectrum, gezeichnet. Sie beginnen im grünlichen Theil des Spectrums, hinter den dicken Linien b sichtbar zu

(1) Compt. rend. LXVIII, 1546; J. pharm. [4] XI, 45; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 429. — (2) Compt. rend. LXVIII, 376; Pogg. Ann. CXXXVII, 165.

werden; man sieht sie vollkommen bei der Doppellinie Nr. 1800. Sie sind an Stärke, Feinheit und Gruppirung verschieden, lassen einige Räume frei, befolgen keine regelmäfsige Ordnung und erstrecken sich über die Linie F hinaus bis zur Linie 2110. In den letzten Theilen sind sie sehr zahlreich und fast gleichabständig. Das Sonnenspectrum ist bis zu Anfang des Blau, gegen die Linie 2110 hin fortdauernd sichtbar mit seinen speciellen Linien; allein darüber hinaus verschwindet Alles; der Rest des Blau und der violette Theil sind absorbirt. Der Chlorschirm absorbirt also den farbigen Theil des Spectrums, worin die chemischen Strahlen am reichlichsten vorkommen, vollständig.

Absorptionslinien des Chlors.

E. Luck (1) hat gefunden, dafs dampfförmige salpetrige Säure und Untersalpetersäure bei durchfallendem Licht im Spectroscop ganz dieselben Absorptionslinien zeigen. Es wurden 21 bis 26 dunkle Linien wahrgenommen, welche auf den Raum zwischen den Theilstrichen 35 bis 90 fielen (Natriumlinie = 50 und von der Breite eines halben Scalengrades). Die Linien im Roth, Orange und Gelb, d. h. von 35 bis 71, sind fein, die von 73 bis 90 breiter, und seien letztere wohl Gruppen von feinen, durch das Prisma noch nicht hinreichend getrennten Linien. Luck giebt die genaue Lage der dunklen Absorptionslinien näher an. Von den dreierlei Ansichten, welche Luck über den Grund des gleichen optischen Verhaltens der Dämpfe beider genannten Substanzen aufstellt, neigt sich Derselbe der Annahme zu, dafs die salpetrige Säure durch den Einflufs der Wärme vollständig in Untersalpetersäure und Stickoxyd zerfalle, welche beiden Körper durch die Einwirkung der Kälte sich gröfstentheils wieder zu salpetriger Säure vereinigen. Die optischen Erscheinungen des Dampfs der salpetrigen Säure wären demnach durch

Absorptionsspectrum des Dampfs der salpetrigen und Untersalpetersäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 402; Zeitschr. Chem. 1870, 287.

Absorptionsspectrum des Dampfs der salpetrigen und Untersalpetersäure.

die gebildete Untersalpetersäure bewirkt. Für diese Erklärung stützt sich Luck auf die Thatsache, daſs vollkommen reine salpetrige Säure bei der Rectification ein stetiges Steigen des Siedepunkts zeigt, daſs dabei immer Stickoxyd fortgeht, während zuletzt etwas Untersalpetersäure in der Retorte zurückbleibt.

Absorptionsspectrum von Mangansuperchlorid.

Luck (1) fand ferner für den Dampf des Mangansuperchlorids Mn_2Cl_7 (2) im Spectroscop (Na = 50, Sr δ = 98) acht Absorptionslinien zwischen 66 bis 84, von denen die vier ersteren sehr fein sind und zu je zwei als Doppellinien zusammenstehen, während die anderen breiter sind.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 405; Zeitschr. Chem. 1870, 288. — (2) Der so bezeichnete bräunliche Dampf wurde erhalten durch Uebergieſsen von übermangans. Kali mit rauchender Schwefelsäure in einem ganz trocknen Gefäſs und Einwerfen von geschmolzenem Chlornatrium in die grüne Auflösung. Derselbe scheint aber nach Jahresber. f. 1860, 169 vielmehr ein der Uebermangansäure entsprechendes Oxychlorid zu sein.

Unorganische Chemie.

Zur Demonstration der *Gewichtszunahme eines Körpers beim Verbrennen* bedient sich A. W. Hofmann (1) folgender Vorrichtung. An der einen Seite einer Wage, die noch Centigramme angiebt, befestigt man einen kleinen Hufeisenmagneten, läfst durch Einsenken in feines Eisenpulver (Ferrum limatum des Handels) an dessen Polen sich einen Eisenbart bilden, und bringt das Ganze ins Gleichgewicht. Zündet man dann das Eisenpulver mittelst einer Gasflamme an, so verglimmt es, indem sich die Sauerstoffaufnahme durch einen bedeutenden Ausschlag manifestirt. Verfassers Magnet wog 210 Grm., trug 12,5 Grm. Eisen, das bei der Verbrennung 0,8 bis 0,9 Grm. an Gewicht zunahm. — Um die *Gewichtszunahme beim Verbrennen einer Kerze* zu zeigen, benutzt H. Kolbe (2) eine Wage, an deren einen Seite Gehänge und Schale entfernt ist. Statt dessen ist ein Glasstab horizontal ange-

Vorlesungsversuche.

(1) In den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 237 hat Hofmann diesen, sowie die nächst folgenden, von Ihm beschriebenen Vorlesungsversuche veröffentlicht, meistens mit Beigabe einer Abbildung der Apparate. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 630, mit Abbildung; J. pr. Chem. CVII, 500, ebenfalls mit Abbildung.

Vorlesungsversuche.

hängt, an dem die Apparate befestigt sind. Zunächst ist daran ein zur Aufnahme der Kerze bestimmter Cylinder senkrecht angebracht, unten offen, oben mit einem Kork verschlossen, in den eine engere, rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingelassen ist. Aus diesem Rohre treten dann die Verbrennungsproducte in ein U förmiges leeres Rohr, in dem sich das Wasser absetzt, dann in ein kleines Kölbchen mit Kalkwasser und aus diesem in zwei U förmige, mit Natronkalk gefüllte Röhren. Von diesen führt ein Gummischlauch zu einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe, die die Circulation der Verbrennungsproducte besorgt.

Ferrum limatum benutzt A. W. Hofmann für mancherlei Vorlesungsversuche. Bläst man es aus einer Röhre in eine Gasflamme, so erhält man einen langen *Eisenblitz*. Verfasser benutzt es, um zu zeigen, dafs das *Eisen in dieser Form verbrennlicher ist, als Schiefspulver*, und verwendet es ferner zur *Darstellung von Schwefeleisen*. 1 Theil Schwefel, 2 Th. Ferrum limatum und 3 Th. Salpeter geben ein *Metallschiefspulver*. Wendet man es zur *Reduction des Nitrobenzols* mit Essigsäure an, so tritt die Reaction sehr heftig von selbst ein und destillirt das Anilin ohne Weiteres über. Zur *Erzeugung von Eisensäure* erhitzt Verfasser 1 Th. Ferrum limatum mit 2 Th. Salpeter (20 bis 30 Grm.) in einem kleinen Glasballon über einer Gasflamme. Nach der sehr heftigen Reaction wird die erkaltete Masse ausgelaugt und liefert so eine sehr dunkele Lösung von Kaliumferrat. Verfasser erinnert bei dieser Gelegenheit an die von Poggendorff (1) beschriebene Bildung der Eisensäure bei der Electrolyse einer Kalilösung mittelst einer als positiven Electrode benutzten Platte von Gufseisen. Die *Electrolyse der Chlorwasserstoffsäure* bewerkstelligt Hofmann in einem Apparate, der dem früher von Ihm (2)

(1) Pogg. Ann. LIV, 378. — (2) Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie, 1866, 54; Chem. Soc. J. 1865, 165.

beschriebenen, zur Electrolyse des Wassers dienenden ähnlich ist. An Stelle der Platinelectroden befinden sich solche von Kohle und anstatt reiner Salzsäure wendet Er eine mit Salzsäure versetzte gesättigte Lösung von Kochsalz an. Läfst man bei geöffneten Hähnen den Strom von sechs bis acht Zink-Kohle-Elementen etwa eine Stunde lang circuliren, bis die Flüssigkeit sich mit Chlor gesättigt, so beobachtet man nach Schlufs der Hähne, dafs sich Wasserstoff und Chlor zu gleichen Volumen entwickeln. Zur *Analyse des Ammoniaks* benutzt Verfasser denselben Apparat mit Kohleelectroden und wendet anstatt reiner Ammoniakflüssigkeit eine Mischung einer gesättigten Kochsalzlösung mit nicht mehr als etwa $^1/_{10}$ Volum stärkster Ammoniaklösung an. Damit der Versuch gelinge, mufs man auch hier wieder den Strom etwa eine halbe Stunde lang bei geöffneten Hähnen durch den Apparat gehen lassen, dann haben die in den Schenkeln befindlichen Flüssigkeitssäulen so viel Gas absorbirt, als sie aufnehmen können.

Als instructiven Versuch empfiehlt Verfasser die Electrolyse der Salzsäure, des Wassers und Ammoniaks durch ein und denselben, aus circa 12 bis 16 Elementen erzeugten Strom in den erwähnten Apparaten neben einander auszuführen.

Die *Verdichtung des Wasserstoffs und Sauerstoffs beim Uebergang in Wassergas* zeigt Verfasser mittelst einer etwa 1 Meter langen und 12 bis 15^{mm} weiten Glasröhre, die oben geschlossen und mit Funkendrähten versehen ist. Von oben nach unten sind drei gleich grofse Volume (von etwa 20 CM. Länge) auf der Röhre abgemessen und durch in das Glas eingebrannte schwarze Streifen bezeichnet. Um den gröfseren Theil der Röhre ist mittelst eines Korkes eine zweite weitere in der Weise befestigt, dafs die freien Platinenden zugänglich bleiben. Eine weitere Durchbohrung des Korkes erlaubt den Dampf siedenden Wassers zuzuleiten, ähnlich, wie bei dem „H o f m a n n'schen Dampf-

Vorlesungsversuche. dichtebestimmungsapparat." Die Röhre wird nun mit Quecksilber gefüllt und in einen mit Quecksilber gefüllten weiteren hohen Cylinder eingesenkt. Nun läfst man Wasserdampf die Röhre umspülen, und ist Alles auf 100° erwärmt, so leitet man galvanisch entwickeltes Knallgas in die Barometerleere so lange, bis die Quecksilbersäule zum dritten Ring gesunken ist. Dieser Punkt ist aufserdem durch einen an einem Stativ angebrachten Zeiger markirt und ist so die Möglichkeit gegeben, nach erfolgter Explosion den ursprünglichen Druck wieder zu finden. Stellt man nun diesen ursprünglichen Druck durch Senken der ganzen Röhre wieder her, so zeigt sich, dafs $^1/_3$ des Volums verschwunden ist. In demselben Apparate führt Verfasser durch Verpuffung mit Sauerstoff auch die *Analyse des Grubengases und des ölbildenden Gases* aus.

Als *Vorlesungseudiometer* benutzt Hofmann eine URöhre von circa 60 CM. Höhe. An dem einen Ende befindet sich ein Glashahn, gleich darunter die Funkendrähte, die andere Mündung ist offen. Am Bug befindet sich ebenfalls ein Glashahn zum Ablassen des Quecksilbers. Derjenige Schenkel, an dessen oberem Ende die Drähte eingeschmolzen sind, ist mit einer Theilung versehen. Beim Gebrauch wird das offene Ende mit einem gut passenden Kork verschlossen und dann das Quecksilber theilweise abgelassen, damit ein verdünnter Raum in beiden Schenkeln entstehe. Nach erfolgter Explosion giefst man wieder so viel Quecksilber zu, bis es in beiden Schenkeln gleich steht.

Um die *Gleichvolumigkeit des Sauerstoffs und der aus ihm gebildeten Kohlensäure und schwefligen Säure* zu beweisen, benutzt Verfasser einen Apparat, der dem Vorlesungseudiometer gleicht, nur ist statt des Hahns an dem Ende des einen Schenkels eine starke Gaskugel von circa 10 CM. Durchmesser angeblasen, auf welcher eine, durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschliefsbare Mündung aufsitzt. Der Glasstopfen ist doppelt durchbohrt und in beide Durch-

bohrungen sind starke Kupferdrähte eingekittet, deren obere Enden mit Klemmschrauben zur Aufnahme von Poldrähten einer Säule von 3 bis 4 Zink-Kohle-Elementen verbunden sind. Der eine Kupferdraht setzt sich in ein kleines Löffelchen fort, in das die Kohle oder der Schwefel gebracht wird. Der andere Draht trägt einen feinen Platindraht, welcher mit dem Löffel in der Art verbunden ist, dafs er, was immer in demselben liegt, dieses berührt und entzündet. Die Kugel wird nun mit Sauerstoff gefüllt, das Quecksilber ins Niveau gestellt und zeigt sich dann nach dem Verbrennen des Schwefels oder der Kohle, dafs in dem wieder erkalteten Apparate das frühere Gasvolum unverändert ist.

Vorlesungsversuche.

Um die *Oxydation des Ammoniaks* zu veranschaulichen, bringt Verfasser in die Mitte eines Verbrennungsrohres platinirten Asbest, vor denselben rothes, hinter denselben blaues Lackmuspapier. Erhitzt man den Asbest und leitet durch die Röhre einen mit Ammoniak beladenen Luftstrom, so bläut sich das Lackmuspapier vor und röthet sich dasselbe hinter dem Platin. Zugleich legt sich an den kalten Theilen des Rohres ein weifser Ring von Ammonium-Nitrat und -Nitrit an und ein vorgelegter Kolben erfüllt sich in kürzester Frist mit rothen Dämpfen, die die bekannten Reactionen mit Eisenvitriol, Jodkaliumkleister und Indigoschwefelsäure zeigen.

Zur *Entwickelung von Sauerstoff aus Salpetersäure und Schwefelsäure* gebraucht Hofmann einen kleinen Platinkolben, an dessen Hals eine seitliche Abzugsröhre gelöthet ist. Diese setzt sich in eine Glasröhre fort, die am Ende in eine, mit kaltem Wasser umgebene, U förmige Röhre übergeht, die mit einem Abflufsrohre am Buge versehen ist. Ein Glasrohr leitet den Sauerstoff aus dem U Rohr zu einer Wasserwanne, wo er in Cylindern aufgefangen werden kann. Der Platinkolben ist mit grobgepulvertem Bimsstein gefüllt und in seinem Halse ist mittelst eines Gypspfropfens eine mit einem Glashahn versehene Kugel-

Vorlesungsversuche.

tropfröhre befestigt. In den glühend gemachten Kolben läfst man dann die Salpetersäure oder Schwefelsäure eintröpfeln, wo sie die bekannten Zersetzungen erleiden.

Weiter beschreibt Hofmann noch einige *Flammenversuche* und zeigt die *Reductionskraft einer Bunsen'schen Gasflamme* mittelst einer Kupferspirale, die Er in bekannter Weise darin oxydirt und reducirt.

Zur Demonstration mäfsiger Wärmewirkungen bedient sich Verfasser als *Vorlesungsthermoscop* einer Glas- oder besser Silberröhre, in die etwas Aether gegeben ist. Bringt man diese z. B. in ein Glas, in dem man Schwefelsäure mit Wasser mischt, oder in ein solches, in dem eine übersättigte Lösung von Natriumacetat erstarrt, so geräth der Aether ins Kochen, läfst sich entzünden und brennt mit weithin sichtbarer Flamme.

Zur *Vergleichung des Volums verschiedener Gase unter denselben Veränderungen der Temperatur und des Druckes* hat Verfasser folgenden Apparat construirt. An einem geeigneten Stativ ist ein grofses Uförmiges Rohr befestigt mit einem langen offenen und einem kürzeren Schenkel, von welchem sich vier kleinere senkrecht stehende, am Ende Glashähne tragende Röhren abzweigen. Diese letzteren sind mit einem oben offenen Glasmantel umgeben und können nach Art des „Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats" von Wasserdampf umspült werden, den ein kleiner Kessel liefert. Am Buge des URohres befindet sich ein Glashahn. Der Apparat wird nun mit Quecksilber gefüllt und die vier kleineren Röhren in der Art mit Wasserstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak, dafs die Volumina gleiche sind. Veränderungen im Druck oder der Temperatur machen sich an allen vier Röhren in gleicher Weise geltend.

In ähnlicher Weise zeigt Hofmann das Mariotte'sche Gesetz mittelst *Compression von Gasen durch Quecksilberdruck.* An einem Brette ist ein U schenkeliges Rohr befestigt, dessen einer Schenkel 4 bis 5 Meter lang und

oben offen, der andere 1 Meter lang und am Ende mit einem Glashahn versehen ist. Ein solcher befindet sich auch am Buge. An dem kürzeren Schenkel ist ein feststehender, an dem längeren ein verschiebbarer Maſsstab angebracht. Durch Eingieſsen oder Ablassen von Quecksilber läſst sich dann das Mariotte'sche Gesetz prüfen.

Vorlesungsversuche.

Zur *Aufbewahrung liquider schwefliger Säure zu Vorlesungszwecken* benutzt Verfasser ein cylindrisches Glasgefäſs von 15 CM. Höhe und 5 CM. Durchmesser, das sich am oberen Ende zu einer engen Mündung verjüngt, in welche eine starke Gasentwicklungsröhre eingeschmolzen ist. Diese Röhre, welche etwa bis zur halben Höhe in das cylindrische Gefäſs hineinragt, ist unten offen; das obere, aus dem Cylinder hervorragende Ende ist mit einem guten Glashahn verschlossen und über dem Hahne rechtwinkelig umgebogen. In die obere Wölbung des Cylinders ist seitlich noch eine zweite Röhre eingeschmolzen, die sich in geringer Entfernung von dem Gefäſse zu einer starken Glaskugel von 5 CM. Durchmesser erweitert. Zwischen dem Cylindergefäſse und der Glaskugel ist ein zweiter Glashahn angebracht, ein dritter Glashahn endlich schlieſst die Röhre. Diese Anordnung macht es möglich, die für den jedesmaligen Versuch bestimmte Menge in der Glaskugel abzusondern.

Quecksilberblasen auf Wasser schwimmend zeigt Verfasser in folgender Weise. Stellt man unter einen gewöhnlichen Wasserhahn, dessen Mündung im Lichten einen Durchmesser von 10 bis 12 Millimeter hat, eine groſse Porcellanschale, deren Boden mit 15 bis 20 Kilogramm Quecksilber bedeckt ist, und läſst nun durch plötzliches Oeffnen des Hahnes einen kräftigen Wasserstrahl aus einer Höhe von 8 bis 10 Centimeter auf die Quecksilberfläche niederbrausen, so beobachtet man beim Abdrehen des Wassers, daſs auf der zur Ruhe gekommenen Wasserfläche Quecksilberkugeln schwimmen, deren Durchmesser in der Regel 1 Centimeter beträgt. Unter gewissen Verhältnissen

Vorlesungsversuche.

bilden sich indefs Kugeln von 2 und selbst 3 Centimeter Durchmesser. Der benutzte Wasserdruck betrug 20 bis 25 Meter.

Zur *localen Ventilation für Vorlesungszwecke* verwerthet Hofmann die Steigkraft erwärmter Luft. Eine im Lichten 15 Centimeter weite Röhre von glasirtem Thon ist vertical in den Experimentirtisch eingelassen und setzt sich in horizontaler Richtung unter dem Fufsboden nach der hinter dem Experimentirtisch hinziehenden Wand fort, in der sie von Neuem vertical aufsteigt, um in einer Höhe von 15 Metern in die Atmosphäre zu münden. In diesem Zugrohre befindet sich in einer Höhe von 1,2 Meter über dem Fufsboden ein starker Rostbrenner, welcher durch eine luftdicht verschliefsbare Seitenöffnung von dem Hörsaale aus angezündet werden kann, so die Luft erwärmt und eine starke Ventilation einleitet.

Zur *Verbrennung eines Gases in einem anderen* haben A. Kekulé (1), sowie A. W. Hofmann (2) die Construction dazu geeigneter Apparate mitgetheilt. Kekulé's Apparat ist wesentlich ein Glasballon mit sich gegenüberstehenden seitlichen Tubulaturen. Der Hals desselben ist nach unten gekehrt und mit einem zweifach durchbohrten Korke versehen. Durch die eine Durchbohrung geht ein Glasrohr mit aufgekittetem Specksteinbrenner und dient zum Zuleiten des zu verbrennenden Gases, durch die andere geht eine Glasröhre zum Zuleiten desjenigen Gases, in dem die Verbrennung vor sich gehen soll. Die Tubulaturen sind ebenfalls mit durchbohrtem Stopfen versehen, von denen der eine eine Glasröhre zum Ablassen der Verbrennungsproducte trägt, der andere einen Funkenzünder, der so gerichtet ist, dafs die Funken gerade über dem

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 418, mit Abbildung; Zeitschr. Chem. 1869, 697, mit Abbildung. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 437, mit Abbildung; Zeitschr. Chem. 1869, 696, mit Abbildung.

Specksteinbrenner überschlagen und das betreffende Gas entzünden. Hofmann's Apparat ist ein 4 bis 5 Centimeter weiter und 30 bis 40 CM. hoher Glascylinder, der zu einer engeren rechtwinkelig gebogenen Röhre ausgezogen ist, die zum Zuleiten des Gases bestimmt ist, in dem die Verbrennung vor sich gehen soll. Die untere Mündung des Cylinders ist mit einem Caoutchoucpfropfen verschlossen, der ein gerades, kurzes, etwas weites Glasrohr und eine engere, rechtwinkelig gebogene Röhre trägt, die zum Ausströmen der Verbrennungsproducte bestimmt ist. Soll z. B. Sauerstoff in Leuchtgas verbrannt werden, so wird der Apparat mit letzterem gefüllt und das am unteren Ende, aus dem geraden, weiteren Röhrenstück ausströmende Gas entzündet. Andererseits steht mit einem Sauerstoffgasometer ein engeres Glasrohr in Verbindung, das einen Platinbrenner trägt und über das in einiger Entfernung vom Ende ein Kork geschoben ist, der in das gerade, weitere Röhrenstück paſst. Während nun der Sauerstoffhahn geöffnet ist, fährt man durch die brennende Leuchtgasflamme, die die Verbrennung überträgt und durch den Kork beim weiteren Einschieben gelöscht wird. Die Gaszuleitungsröhren sind zur Regulation der Gasströme mit Glashähnen versehen. Hofmann theilt dann noch seine Erfahrungen in Bezug auf die *Verbrennung von Ammoniak mittelst Sauerstoff* mit.

Vorlesungsversuche.

Zur *Entzündung eines Gemisches von Wasserstoff und Chlor* bedient sich Fr. Keſsler (1) des Magnesiumlichtes. Brennender Magnesiumdraht zersetzt Kohlensäure unter Ausscheidung von Kohle, brennt in Wassergas, Stickoxydul, Stickoxyd, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure fort, verlöscht aber in Kohlenoxyd.

Das Schwimmen von Seifenblasen (2) *auf Kohlensäure*

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 369; Zeitschr. Chem. 1869, 574. — (2) Seifenblasen werden von auſserordentlicher Gröſse aus einer mit Glycerin und etwas Ammoniak versetzten Lösung von Schmierseife erhalten.

Vorlesungsversuche. kann mit dem geringsten Aufwande von Kohlensäure in der Art gezeigt werden, daſs man aus einem permanenten Kohlensäureentwickler die Kohlensäure in den Hals eines groſsen Trichters leitet.

Um kleine Mengen von salpetrigs. Kali darzustellen empfiehlt H. Schwarz (1) als Vorlesungsversuch Wasserstoff über geschmolzenen Salpeter zu leiten.

Sauerstoff. Wasserstoffsuperoxyd in der Luft. Heinr. Struve (2) folgert aus Seinen Versuchen (3) die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Luft, im Gegensatz zu der früher von Houzeau (4) ausgesprochenen Behauptung, daſs Wasserstoffsuperoxyd in der Luft nie angetroffen werde. Nach Struve ist das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds im Schneewasser ein gröſseres, als im Regenwasser bei Hagel und Gewitter, und hier wiederum gröſser, als in gewöhnlichem Regenwasser. Gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd fand Er als steten Begleiter desselben salpetrige Säure und Ammoniak.

Werner Schmid (5) beobachtete ebenfalls in einem am 26. Mai gefallenen Regen die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd.

Thalliumoxydulpapier als Reagens auf Ozon. M. Lamy (6) hat die Leistungsfähigkeit des Thalliumoxydulpapiers, das als feines Reagenz auf Ozon von Schönbein angegeben wurde, einer Kritik unterworfen. Die Resultate des Verfassers sind folgende : Das Thalliumoxydul kann sich auch ohne den Einfluſs von Luft oder Ozon bräunen. Die Empfindlichkeit des Thalliumpapiers hängt von der Concentration der zu seiner Bereitung benutzten Lösungen und davon ab, ob das darin enthaltene

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 397; Chem. Centr. 1869, 655. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 274; J. pr. Chem. CVII, 503. — (3) Hinsichtlich des Nachweises des Wasserstoffsuperoxyds vgl. diesen Bericht bei analytische Chemie. — (4) Jahresber. f. 1868, 180. — (5) J. pr. Chem. CVII, 60. — (6) Bull. soc. chim. [2] XI, 210; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 416; Chem. Centr. 1869, 272.

Thalliumoxydulpapier als Reagens auf Ozon.

Oxydul mehr oder weniger Kohlensäure angezogen hat. Das Thalliumpapier ist frisch bereitet empfindlicher gegen Ozon, als Jodkaliumstärkepapier. Die mehr oder weniger dunkele Färbung des Thalliumpapiers ist nur dann ein sicheres Zeichen für Ozon, wenn dieses Papier Guajactinctur bläut. Unter dieser Bedingung zeigt das Thalliumpapier sicher und rasch die Gegenwart von Ozon selbst in einer an salpetriger Säure reichen Atmosphäre an (1), aber die Anwendung desselben scheint auf die bloſse Nachweisung des Ozons beschränkt zu sein und dasselbe kann nicht als ein Maſs für den höheren oder geringeren Grad von Activität des Sauerstoffs benutzt werden.

Schwefel. Löslichkeit des Schwefels in Steinkohlentheerölen.

M. E. Pelouze (2) hat Mittheilung gemacht über die Löslichkeit des Schwefels in verschiedenen Steinkohlentheerölen. Er fand, daſs die Löslichkeit des Schwefels in den Oelen zunimmt mit dem spec. Gew. des Lösungsmittels, und daſs gewisse schwere Oele über 120° eine unbegrenzte Menge von Schwefel zu lösen im Stande sind. In Bezug auf die von Ihm in der zweiten Abhandlung gegebene Löslichkeitstabelle verweisen wir auf das Original.

Synthese von Schwefelwasserstoff.

Die gewöhnliche Angabe, daſs Schwefel und Wasserstoff sich nicht direct verbinden, beruht nach Merz und Weith (3) auf einem Irrthume. Leitet man nämlich Wasserstoffgas in siedenden Schwefel, so werden reichliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas erhalten.

(1) In directem Widerspruch zu Huisinga's Angabe, nach der durch Ozon gebräuntes Thalliumpapier durch salpetrige Säure wieder gebleicht wird. Vgl. Jahresber. f. 1867, 179. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1179 und Compt. rend. LXIX, 56; Dingl. pol. J. CXCIII, 152 u. 513; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 444 u. 567; J. pr. Chem. CVIII, 128. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 341; Zeitschr. Chem. 1869, 603; Dingl. pol. J. CXCIII, 519.

Eine ähnliche Beobachtung hat Jacob Myers (1) mitgetheilt. Leitet man nach Ihm in siedenden Schwefel einen Strom von Wasserdampf, so bildet sich Schwefelwasserstoffgas und findet sich dann neben überdestillirtem Schwefel in der Vorlage eine saure Flüssigkeit, die Pentathionsäure enthält. Nach Myers findet der Procefs in folgender Gleichung seinen Ausdruck :

$$15S + 10H_2O = 10H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 5H_2S + 5S + 4H_2O.$$

Einwirkung des electrischen Funkens auf Gemische von Schwefeldampf mit einigen Gasen.

M. Chevrier (2) untersuchte die Einwirkung des electrischen Funkens auf ein Gemenge von Schwefeldampf mit verschiedenen Gasen. Sauerstoff und Schwefeldampf vereinigen sich regelmäfsig unter geringer oder keiner Explosion zu schwefliger Säure. Wasserstoff und Schwefeldampf geben mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff. Stickstoff war ohne Wirkung (bei einem Funken von 1 CM. Länge), aber bei Anwendung von Stickoxyd- oder Stickstoffoxydulgas entsteht schweflige Säure und Stickstoff; aufserdem können beim Ueberleiten der Producte in eine abgekühlte Vorlage schöne Bleikammerkrystalle erhalten werden. Kohlenoxyd liefert Kohlenoxysulfid, das jedoch nicht frei von Kohlenoxyd erhalten wurde. Da die Kohlensäure selbst durch den electrischen Funken in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wird, so werden mit ihr die Producte beider Körper erhalten.

Schwefelsalze.

R. Schneider (3) hat über neue Schwefelsalze berichtet und gleichzeitig auch K. Preis (4) über *Schwefelkalium-Schwefeleisen*. Schneider erhielt das Schwefelkalium-Schwefeleisen $K_2Fe_2S_4$ in Form von purpurbraunen, biegsamen, lebhaft glänzenden Nadeln durch Zusammen-

(1) J. pr. Chem. CVIII, 123. — (2) Compt. rend. LXIX, 136; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 608. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 460; Zeitschr. Chem. 1869, 629; J. pr. Chem. CVIII, 16; Bull. soc. chim. [2] XII, 246. — (4) J. pr. Chem. CVII, 10; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 630.

schmelzen von 1 Theil Eisenpulver, 6 Theilen trockenem kohlens. Kali, 6 Theilen Schwefel und Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Bei Luftzutritt erhitzt, verglimmt das bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständige Salz zu Eisenoxyd und schwefels. Kali, während es bei Luftabschlufs keine Zersetzung erleidet. Verdünnte Säuren lösen es leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Ausscheidung von Schwefel, als Beweis, dafs in der Verbindung eine Schwefelungsstufe des Eisens enthalten ist, die mehr Schwefel als Einfach-Schwefeleisen enthält. Im Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt verliert es 1 Atom Schwefel, indem es sich schwarz färbt, aber Glanz und krystallinische Beschaffenheit behält; es löst sich aber dann in Säuren ohne Schwefelausscheidung. Preis beschreibt diese Verbindung, die Er durch Schmelzen von 1 Theil Eisen, 5 Th. kohlens. Kali und 5 Th. Schwefel erhielt, als nadelförmige Krystallblättchen bis zu 5^{mm} Länge mit starkem, halbmetallischem Glanz, röthlich-violett gefärbt, mit einem Stich ins Gelbliche, in dieser Beziehung überhaupt stark an krystallisirtes übermangans. Kali erinnernd. Das spec. Gewicht fand Preis zu 2,863.

Schwefelsalze.

Versetzt man, nach Schneider, Schwefelkalium-Schwefeleisen, nachdem es in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, mit Silbernitrat, so findet eine Umsetzung nach folgender Gleichung statt :

$$K_2Fe_2S_4 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + Ag_2Fe_2S_4.$$

Diese Verbindung stellt sich unter dem Mikroscop als ein durchaus homogenes Aggregat dunkelschwarzbrauner, langer, dünner Krystalle dar, welche die Form des Schwefelkalium-Schwefeleisens unverändert beibehalten haben und die demnach als wahre Pseudomorphosen nach dieser Verbindung bezeichnet werden können. Bei mittlerer Temperatur an trockener Luft unveränderlich, färbt sie sich, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, an einzelnen Stellen rostbraun, was auf einer partiellen Oxydation des

Schwefelsalze.

Schwefeleisens zu beruhen scheint. Von stark verdünnter Salzsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen, und sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Schwefelkalium-Schwefeleisen, das in Berührung selbst mit der verdünntesten Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff entwickelt. Concentrirte Salzsäure dagegen wirkt, besonders schnell beim Erwärmen unter Auftreten von Schwefelwasserstoff, zersetzend auf die Silberverbindung ein. Im trockenen Glasrohr bis zum Glühen erhitzt, schmilzt dieselbe, indem sie zugleich ein Sublimat von Schwefel giebt; der erstarrte Rückstand, der ziemlich hart und auf dem Bruch schwach metallglänzend ist, scheint ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und metallischem Silber zu sein. — Es scheint, dafs bei weiterer Einwirkung von Silbernitrat auf diese Verbindung allmälig Silber gegen Eisen ausgetauscht wird, doch hat Schneider diese Reaction nicht weiter verfolgt.— Schneider beschreibt nun noch die folgenden Verbindungen: *Schwefelkalium-Schwefelwismuth*, wird leicht erhalten beim Zusammenschmelzen von Wismuth, kohlens. Kali und Schwefel im Verhältnifs von 1 : 6 : 6. Es bildet hellstahlgraue, lebhaft glänzende Nadeln, denen die Zusammensetzung $K_2Bi_2S_4$ zukommt. Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Eisenpulver, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel, Auslaugen mit Wasser, Auswaschen und Pressen zwischen Fliefspapier erhielt Schneider eine Verbindung, welche der Zusammensetzung : $Na_2Fe_2S_4 + 4\,H_2O$ entspricht. Sie stellt ein schön dunkelrothbraunes Pulver dar, das unter dem Mikroscop als ein durchaus gleichmäfsiges Aggregat kleiner, zarter Nadeln erscheint. Unter dem Polirstahl ist es zu lebhaft glänzenden Blättchen von schön bräunlichrother Farbe zusammendrückbar. Es kann ohne Zersetzung zu erfahren an der Luft bis gegen 100° erhitzt werden, giebt aber bei dieser Temperatur nicht ihren ganzen Wassergehalt ab; bis auf 120° erhitzt, entzündet es sich an der Luft und verglimmt unter Auftreten von

Schwefelsalze.

schwefliger Säure. Beim Erhitzen in Kohlensäure oder Wasserstoff tritt Zersetzung ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Salzsäure, selbst stark verdünnte, entwickelt unter Ausscheidung von Schwefel damit Schwefelwasserstoff. Schneider schliefst aus mehreren Versuchen, dafs diese Verbindung, so dargestellt, etwas unterschwefligs. Salz enthalte. In Wasser suspendirt setzt sie sich mit Silbernitrat und Chlorcadmium im Sinne der folgenden Gleichungen um:

$$Na_2Fe_2S_4 + 4AgNO_3 = 2NaNO_3 + FeN_2O_6 + Ag_4FeS_4$$

$$Na_2Fe_2S_4 + 2CdCl_2 = 2NaCl + FeCl_2 + Cd_2FeS_4.$$

Die Darstellung von *Schwefelnatrium-Schwefelwismuth* gelingt leicht und sicher, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Th. fein gepulvertem Wismuth mit 6 Th. trockener Soda und 6 Th. Schwefel bis zum ruhigen Flufs zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt die Verbindung als licht stahlgraues, aus lauter kleinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, deren Eigenschaften denen der entsprechenden Kaliumverbindung äufserst ähnlich sind. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom tritt Reduction ein nach der Gleichung:

$$Na_2Bi_2S_4 + H_6 = 3H_2S + Bi_2 + Na_2S.$$

Die Verbindung, die Schneider *Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid* nennt und ihr die Formel $K_2S, 3Cu_2S, Cu_2S_2$ beilegt, wird durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Kupferpulver, 6 Th. kohlens. Kali und 6 Th. Schwefel erhalten. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser bleiben zahlreiche, prachtvoll stahlblaue, lebhaft glänzende, quadratische Krystallblättchen zurück, die bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und auch in Wasser unveränderlich sind. Sie werden von stark verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter aber beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Beim Er-

Schwefelsalze.

hitzen im Wasserstoffstrom werden sie im Sinne der folgenden Gleichung zerlegt:

$$K_2S, 3\,Cu_2S, 2\,CuS + H_2 = K_2S + 4\,Cu_2S + H_2S.$$

Uebergiefst man die Verbindung mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so färben sich die blauen Krystallblätter sofort silberweifs, behalten aber ihren lebhaften Metallglanz und ihre Form unverändert bei. Dabei tauscht sich Kupfer gegen Silber aus und verläuft die ganze Reaction nach folgender Gleichung:

$$K_2S, 3\,Cu_2S, 2\,CuS + 18\,(AgNO_3) = 2\,(KNO_3) + 8\,(CuN_2O_6) + 6\,Ag_2S + 6\,Ag.$$

Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Kupferpulver, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel entsteht nicht eine der vorigen entsprechende Natriumverbindung, sondern *Dinatriumkupfersulfuret-Kupfersulfid:* $2\,Na_2S, 2\,Cu_2S, Cu_2S_2$. Es sind kleine, lebhaft metallglänzende, dunkel schwarzblaue, nadelförmige Säulen, die dem monoklinischen System anzugehören scheinen. An der Luft erleiden sie Zersetzung. Verdünnte Salzsäure greift sie in der Kälte nicht an, wohl aber concentrirte beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, indem ein Rückstand von Halb-Schwefelkupfer hinterbleibt. — Wird ein inniges Gemenge von 10,25—10,5 Th. Kupferpulver, 3 Th. Eisenpulver, 72 Th. kohlens. Kali und 72 Th. Schwefel bis zum ruhigen Flufs geschmolzen, so werden bei Behandlung mit Wasser prachtvoll glänzende, nach Art des Buntkupfererzes buntfarbige, besonders blau und roth angelaufene Krystallblätter von *Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid*: $K_2S, FeS, Cu_2S\}CuS$ erhalten. Die Krystalle scheinen dem monoklinen System anzugehören. Sie sind nicht ganz luftbeständig und werden durch verdünnte Salzsäure wenig, durch concentrirte beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Ausscheidung von Halb-Schwefelkupfer und etwas Schwefel zersetzt. Beim starken und anhaltenden Erhitzen im Wasserstoffstrom tritt Zersetzung ein nach der Gleichung:

Schwefelsalze.

$$2\,K_2S,\ 2\,FeS,\ 2\,Cu_2S\}Cu_2S_2 + H_2 = H_2S + 2\,K_2S + 2\,FeS + 3\,Cu_2S.$$

Das entsprechende *Natriumeisenkupfersulfuret-Kupfersulfid* wird auf ganz ähnliche Weise, wie die Kaliumverbindung erhalten, nur daſs anstatt der Pottasche eine entsprechende Quantität trockener Soda anzuwenden ist. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze hinterbleiben zahlreiche, dunkel bronzegelbe Krystallblättchen, die von einem gewöhnlich beigemengten lockeren schwarzen Pulver (Schwefeleisen?) durch fortgesetztes Schlämmen getrennt werden müssen. Sie entsprechen der Formel $Na_2S,\ FeS,\ Cu_2S\}CuS$ und zeigen in ihrem sonstigen Verhalten groſse Aehnlichkeit mit der Kaliumverbindung.

In einer weiteren Abhandlung beschreibt Schneider (1) noch die folgenden Verbindungen : *Kaliumplatin-Sulfoplatinat* wird erhalten durch Schmelzen von 1 bis 2 Th. Platinschwamm mit 6 Th. trockenem kohlens. Kali und 6 Th. Schwefel. Nach der Analyse kommt ihm die Zusammensetzung : $K_2S,\ 3\,PtS\}PtS_2$ zu. Es bildet kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete sechsseitige Tafeln von blaugrauer Farbe und lebhaftem Metallglanz, deren spec. Gew. bei 15° = 6,44 gefunden wurde. Verdünnte Salzsäure entzieht der Verbindung Kalium ohne die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff, indem sich *Hydrogen-Sulfoplatinat* ($H_2S,\ 3\,PtS\}PtS_2$) nach folgender Gleichung bildet :

$$K_2S,\ 3\,PtS\}PtS_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + (H_2S,\ 3\,PtS\}PtS_2).$$

Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildet sich dann hieraus Platinsesquisulfuret oder Platinsulfoplatinat ($PtS,\ PtS_2$) :

$$H_2S,\ 3\,PtS\}PtS_2 + O = H_2O + 2\,(PtS,\ PtS_2)$$

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 604.

Schwefelsalze.

Beim Glühen von Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Wasserstoffstrom tritt Zersetzung ein unter Bildung von Schwefelkalium-Einfach-Schwefelplatin :

$$K_2S,\ 3\,PtS\}PtS_2 + 8\,H = 4\,H_2S + (K_2S,\ PtS) + 3\,Pt.$$

Das entsprechende *Natriumplatin - Sulfoplatinat* : $Na_2S, 3\,PtS\}PtS_2$ entsteht neben *Dinatrium - Sulfoplatinat* (s. u.) beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Platinschwamm, 2 Th. Soda und 2 Th. Schwefel als blaugraues körniges Krystallpulver, das von den kupferrothen Nadeln der Dinatriumverbindung durch Schlämmen getrennt werden mufs. Spec. Gew. = 6,27 (bei 15°). Das Verhalten desselben gegen Salzsäure, Luft und Wasserstoff entspricht dem der vorigen Verbindung. — *Kaliumplatin-Sulfostannat* entsteht beim Schmelzen von Platinschwamm (2 Th.), Zinnsulfid (1 Th.), kohlens. Kali (3 Th.) und Schwefel (3 Th.). Es bildet ein dunkel cochenillerothes, aus kleinen, lebhaft glänzenden, mit dunkelgranatrother Farbe durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver von der Zusammensetzung : $K_2S, 3\,PtS\}SnS_2$. Die Einwirkung von Salzsäure entspricht der folgenden Gleichung :

$$K_2S,\ 3\,PtS\}SnS_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + (H_2S,\ 3\,PtS\}SnS_2).$$

Diese Wasserstoffverbindung erliegt schnell der Action des atmosphärischen Sauerstoffs :

$$H_2S,\ 3\,PtS\}SnS_2 + \Theta = H_2\Theta + 2\,PtS\begin{cases}PtS_2\\SnS_2\end{cases}.$$

Nach Schneider findet beim Glühen des Kaliumplatin-Sulfostannats im Wasserstoffstrom folgende Umsetzung statt :

$$K_2S,\ 3\,PtS\}SnS_2 + 8\,H = 4\,H_2S + K_2S,\ PtS + 2\,Pt + Sn$$

und wird durch Salzsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft das im Reductionsrückstande enthaltene Sulfosalz im Sinne der folgenden Zeichen zersetzt :

$$K_2S,\ PtS + 2\,HCl + \Theta = 2\,KCl + H_2\Theta + PtS_2.$$

Schwefelsalze.

Zur Darstellung von *Natriumplatin-Sulfostannat* : $Na_2S, 3PtS\}SnS_2$ wird ein inniges Gemenge von 1 Th. Platinschwamm, $^1/_2$ Th. Zinnsulfid, 3 Th. Pottasche, $^1/_6$ Th. Soda und 3 Th. Schwefel zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. In ihrem ganzen Verhalten entspricht sie der vorigen Verbindung. — *Dinatriumplatin-Sulfoplatinat* : $2 Na_2S, 2 PtS\}PtS_2$ entsteht beim Zusammenschmelzen von Platinschwamm, Soda und Schwefel im Verhältnifs von 1 : 6 : 6. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser hinterbleibt es als dünne kupferrothe Krystallnadeln, die an der Luft sich ziemlich rasch unter Bildung von kohlens. Natron und Zweifach-Schwefelplatin verändern. Die Zersetzung verläuft in folgender Weise :

$$2 Na_2S, 2 PtS\}PtS_2 + O_2 + 2 CO_2 = 2 Na_2CO_3 + 3 PtS_2.$$

Salzsäure bewirkt Bildung einer Wasserstoffverbindung, die durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird :

$$2 Na_2S, 2 PtS\}PtS_2 + 4 HCl = 4 NaCl + (2 H_2S, 2 PtS\}PtS_2) \text{ und}$$

$$2 H_2S, 2 PtS\}PtS_2 + O_2 = 2 H_2O + 3 PtS_2.$$

Wird das bei Luftabschlufs abgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit einer Auflösung von salpeters. Silber übergossen, so entsteht nach der Gleichung :

$$(2 Na_2S, 2 PtS\}PtS_2) + 4 AgNO_3 = 4 NaNO_3 + (2 Ag_2S, 2 PtS\}PtS_2)$$

eine neue Silberverbindung. Diese bildet ein lockeres, wolliges Aggregat aschgrauer, dünnsäulenförmiger Krystalle, Pseudomorphosen nach der Natriumverbindung. — Ebenso verhält sich eine Lösung von Thalliumsulfat gegen das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat, indem auch hier ein Austausch von Natrium gegen Thallium stattfindet :

$$(2 Na_2S, 2 PtS\}PtS_2) + 2 (Tl_2SO_4) = 2 (Na_2SO_4) + (2 Tl_2S, 2 PtS\}PtS_2).$$

Diese Verbindung stellt Pseudomorphosen von stahlgrauer Farbe und mattem Glanz dar. Sie ist luftbeständig und giebt an Salzsäure ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff den ganzen Thalliumgehalt ab.

Hydroschweflige Säure.

P. Schützenberger (1) hat Mittheilung gemacht über eine neue Säure des Schwefels, die Er *hydroschweflige Säure* (*acide hydrosulfureux*) nennt und ihr die Formel $\left.\begin{matrix}S\Theta H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ beilegt. Zur Darstellung des hydroschwefligs. Natrons läfst man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligs. Natron mit Zinkspähnen bei Luftabschlufs und Abkühlung etwa eine halbe Stunde lang in Berührung. Unter diesen Umständen löst sich ein Theil des Zinks ohne Wasserstoffentwicklung auf und scheidet sich im Verlauf dieser Zeit eine reichliche Krystallisation von schwefligs. Zinkoxyd-Natron aus. Um noch mehr dieses Zinkdoppelsalzes zu entfernen giefst man etwa $^1/_2$ Liter der überstehenden Flüssigkeit, die an der Luft unter starker Wärmeentwicklung oxydirt wird, in einen 2 Literkolben, der zu $^3/_4$ mit concentrirtem Alkohol gefüllt ist und überläfst die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschlufs längere Zeit sich selbst. Mit der von dem Niederschlag abgegossenen Flüssigkeit werden nun Flaschen ganz angefüllt, und stellt man diese hermetisch verschlossen an einen kühlen Ort, so erstarrt im Verlauf einiger Stunden der Inhalt zu einer aus verfilzten, feinen, farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse von hydroschwefligs. Natron : $\left.\begin{matrix}S\Theta H\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$ (2). Die so erhaltenen Krystalle werden nun möglichst rasch abgeprefst, zur Befreiung von etwas Zinksalz in wenig Wasser gelöst und das Zinksalz mit Alkohol ausgefällt. Feucht werden sie unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von saurem schwefligs. Natron durch den Sauerstoff der Luft zersetzt. Im trockenen Zustande wirkt Sauerstoff nicht ein und müssen die Krystalle daher rasch abgeprefst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, weniger in verdünntem Al-

(1) Compt. rend. LXIX, 196; Zeitschr. Chem. 1869, 545; Bull. soc. chim. [2] XII, 121; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 431. — (2) Diese Zusammensetzung ist genau dieselbe, wie die wasserhaltigen unterschwefligs. Natrons von der Formel : $S_2\Theta_3Na_2 + H_2\Theta$.

kohol, unlöslich in concentrirtem. Beim Erhitzen des hydroschwefligs. Natrons entwickelt sich etwas Wasser, Schwefel, schweflige Säure und hinterbleibt ein Rückstand von schwefels. Natron und Schwefelnatrium. Die Bildung dieses Salzes findet auch bei Anwendung von Eisen oder Mangan an Stelle des Zinks statt. Unterschwefligs. Natron tritt nach Schützenberger nur als secundäres Zersetzungsproduct des hydroschwefligs. Natrons auf. Giebt man saures schwefligs. Natron in eine Thonzelle, die in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäſse steht, taucht in erstere den negativen Pol einer galvanischen Säule, in letztere den positiven, so entwickelt sich in der Schwefelsäure Sauerstoff, während das schwefligs. Salz (in dem keine Wasserstoffentwickelung zu bemerken ist) in hydroschwefligs. Natron übergeht.

Hydroschweflige Säure.

Die freie hydroschweflige Säure entsteht bei Einwirkung von Zink auf eine Lösung von schwefliger Säure, oder bei Behandlung ihres Natronsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure. Schützenberger giebt für die Einwirkung des Zinks auf schweflige Säure die Gleichung :

$$SO_2 + Zn + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2.$$

Nach Schützenberger tritt hierbei durchaus kein freier Wasserstoff auf (1). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene freie Säure bildet eine tiefgelbe Lösung, die sich jedoch rasch unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt und farblos wird. Die Lösung des Natronsalzes sowie die der freien Säure besitzen eine auſserordentlich des-

(1) Risler-Beunet kam in Seiner, im Jahresber. f. 1862, 60 mitgetheilten Abhandlung über die Einwirkung des Zinks auf eine Lösung von schwefliger Säure zu wesentlich verschiedenen Resultaten. Risler-Beunet giebt an, daſs das Zink unter *Wasserstoffentwickelung* gelöst werde, der im Entstehungsmoment einen Theil der schwefligen Säure zu Schwefelwasserstoff reducire und so die Bildung von Pentathionsäure veranlasse.

Hydroschweflige Säure.

oxydirende Kraft, so daſs eine Lösung der letzteren aus einer solchen von Kupfervitriol metallisches Kupfer und Kupferwasserstoff, aus Quecksilber- und Silbersalzen sogleich Metall ausscheidet. Schönbein (1) theilte früher die Beobachtung mit, daſs eine mit Zink versetzte Lösung von schwefliger Säure Indigolösung und Lackmustinctur entfärbe. Nach Schützenberger beruht der Grund dieser Erscheinung auf einer Desoxydation, da die Farben beim Stehen an der Luft wiederkehren.

Constitution der unterschwefligen Säure.

Im Anschluſs an die von Dupré (2) ausgesprochene Ansicht schlägt W. Odling (3) für die unterschweflige Säure die Constitutionsformel $S\Theta_2\left\{\begin{matrix}H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$ vor, worauf C. Schorlemmer (4) erwiedert und Seine Gründe für die Beibehaltung der Formel $S\Theta_2\left\{\begin{matrix}HS\\ H\Theta\end{matrix}\right.$ darlegt.

Verhalten der Schwefelsäure zu den Oxyden des Stickstoffs.

C. A. Winkler (5) hat eine Untersuchung über die chemischen Vorgänge bei der Schwefelsäurefabrikation veröffentlicht, worin Er namentlich die Frage behandelt, ob es Stickoxyd, oder ob es salpetrige Säure sei, welche die Fähigkeit besitzt, sich mit concentrirter Schwefelsäure zu verbinden. Aus Seinen Versuchen zieht Er folgende Schlüsse : Das Stickoxyd wird von Schwefelsäurehydrat nicht absorbirt. Die Vereinigung von Schwefelsäurehydrat mit salpetriger Säure erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwickelung; die Verbindung ist eine innige, chemische, welche auch durch bedeutende Temperaturerhöhung nicht gelöst, dagegen aber durch Zutritt von Wasser augenblicklich aufgehoben wird. Es tritt diese Verbindung bei der Schwefelsäurefabrikation im festen Zustande als die sogenannten

(1) Jahresber. f. 1858, 312. — (2) In der im Jahresber. f. 1867, 357 angeführten Abhandlung. — (3) Chem. News XIX, 153. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 254; Chem. News XIX, 257; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 627. — (5) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII, 572; Zeitschr. Chem. 1869, 715.

Bleikammerkrystalle auf, in gelöster flüssiger Form findet sie sich in der aus den Coaksthürmen des Gay-Lussac-schen Condensationsapparates abfließsenden Schwefelsäure. Stickoxyd und Sauerstoff vereinigen sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäurehydrat nicht wie gewöhnlich zu Untersalpetersäure, sondern sie bilden salpetrige Säure, auch bei Sauerstoffüberschufs. Untersalpetersäure ist in flüssigem wie gasförmigem Zustande mit Schwefelsäurehydrat verbindbar, doch ist die Vereinigung, falls sie überhaupt chemischer Natur sein sollte, eine sehr lose. Durch Erhitzen wird dieselbe völlig aufgehoben und es entweicht hierbei die Untersalpetersäure entweder im unveränderten Zustande, oder sie zerlegt sich in Sauerstoff und salpetrige Säure, welche mit der Schwefelsäure in chemische Verbindung tritt. Die Art der Zersetzung ist vom Concentrationsgrade der angewendeten Schwefelsäure abhängig. Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nur mechanische Gemische zu bilden, welche bei der Erhitzung in entweichende Salpetersäure, Sauerstoff und nitröse Schwefelsäure zerfallen. Salpetrige und schweflige Säure geben, falls Feuchtigkeit zugegen ist, bei ihrem Zusammentreffen Schwefelsäurehydrat und entweichendes Stickoxyd. Untersalpetersäure bildet, in Berührung mit feuchter schwefliger Säure, nitröse Schwefelsäure in festem krystallisirtem Zustande.

Verhalten der Schwefelsäure zu den Oxyden des Stickstoffs.

Schwefelsäureoxychlorid.

Williamson (1) gab für die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Schwefelsäure die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}H\Theta\\H\Theta\end{matrix}\right\}S\Theta_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}Cl\\H\Theta\end{matrix}\right\}S\Theta_2 + P\Theta Cl_3 + HCl$$

Nach Versuchen von Stephen Williams (2) verläuft jedoch bei einem Ueberschufs von Schwefelsäure die

(1) Jahresber. f. 1854, 307. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 304; J. pr. Chem. CVIII, 124; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 331; Zeitschr. Chem. 1869, 665.

Schwefelsäureoxychlorid.

Reaction in anderer Weise. Schwefelsäureoxychlorid tritt im Destillat, das Verfasser frei von Phosphoroxychlorid fand, nur in geringer Menge auf, dann folgt Schwefelsäureanhydrid und später bilden sich im Halse der Retorte tafelartige Krystalle, die wahrscheinlich aus einem bestimmten Hydrate der Schwefelsäure bestehen, das mehr Anhydrid enthält als die Nordhäuser. In der Retorte bleibt Metaphosphorsäure zurück, die sich aus dem nach obiger Gleichung entstandenen Phosphoroxychlorid nach folgender Weise bildet :

$$SH_2\Theta_4 + P\Theta Cl_3 = P\Theta_2Cl + HCl + HClS\Theta_3$$
$$P\Theta_2Cl + SH_2\Theta_4 = PH\Theta_3 + HClS\Theta_3.$$

Die beſste Ausbeute an Schwefelsäureoxychlorid wurde erhalten durch Einwirkung von 3 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor. Die Reaction verläuft dann nach der Gleichung :

$$3\,SH_2\Theta_4 + PCl_5 = 2\,HCl + PH\Theta_3 + 3\,HClS\Theta_3.$$

Wird Schwefelsäure in sehr groſsem Ueberschusse angewandt, so wird kein Schwefelsäureoxychlorid erhalten, sondern als Producte der Reaction Salzsäure und Nordhäuser Schwefelsäure, die sich dann beim Erhitzen spaltet :

$$HClS\Theta_3 + SH_2\Theta_4 = HCl + H_2S\Theta_4 + S\Theta_3.$$

Eine bei 216° ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 32,857, entsprechend $3^1/_2$ Vol., wonach es wahrscheinlich ist, daſs das Schwefelsäureoxychlorid sich hierbei in Salzsäure und Schwefelsäure spaltet. J. Dewar und G. Cranston (1) stellten dieselbe Verbindung durch directe Einwirkung von Salzsäure auf Schwefelsäure dar. Die Reaction erfolgt sehr leicht und rasch, während die Temperatur der Schwefelsäure, die sehr viel Anhydrid enthält, auf 120° steigt. Nach dem Verfahren von Williamson konnten Sie dieselbe nicht phosphorfrei erhalten.

(1) Chem. News XX, 174; Zeitschr. Chem. 1869, 734.

Sulfooxychlorid : $S_2O_5Cl_2$.

Nach P. Schützenberger (1) findet beim Lösen von Schwefelsäureanhydrid in dem Chlorkohlenstoff CCl_4 eine Umsetzung nach folgender Gleichung statt :

$$2 SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2.$$

Das Chlorkohlenoxyd entwickelt sich in gelinder Wärme sehr regelmäfsig, bei 75° destillirt zunächst etwa überschüssiger Chlorkohlenstoff und dann bei 130° das schon von H. Rose (2) aus Schwefelsäureanhydrid und dem Chlorschwefel SCl erhaltene Oxychlorid : $S_2O_5Cl_2$ als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser sich augenblicklich in Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt.

Selen. Allotropische Modificationen.

B. Rathke (3) hat das Selen einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Rathke hat zunächst Seine Ansichten über das Verhältnifs der allotropischen Modificationen des Selens zu denen des Schwefels dargelegt. Er stützt diese hauptsächlich auf analoge Entstehungsweise, darauf, dafs sie durch Erhitzen und schnelle oder langsame Abkühlung in gleicher Weise in einander übergeführt werden können und schliefslich auf die spec. Gewichte. Die nach Seiner Ansicht correspondirenden Modificationen folgen hier mit ihren spec. Gewichten :

Rhombischer Schwefel	2,07	Schwarzes Selen	4,80-4,81
Monoklinischer Schwefel	1,96	Krystallis. rothes Selen	4,46-4,51
In CS_2 unlöslicher Schwefel	1,91	Amorphes rothes Selen	4,26.

Diese Zusammenstellung weicht insofern von der früher üblichen ab, als man früher das schwarze Selen dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen und das rothe Selen dem rhombischen Schwefel gegenüberstellte. Bei Versuchen zur Feststellung dieser Verhältnisse machte Rathke folgende

(1) Compt. rend. LXIX, 352; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 631. — (2) Pogg. Ann. XLIV, 291; XLVI, 167 u. LII, 69. — (3) Dessen Habilitationsschrift, Halle; Ann. Chem. Pharm. CLII, 181; Zeitschr. Chem. 1869, 720.

Allotropische Modificationen.

Beobachtungen. Als Er Chlorschwefel als Lösungsmittel für Selen zu verwenden suchte, fand Er, daſs Chlorschwefel dieses reichlich löst, daſs aber dabei Bildung von Chlorselen stattfindet und Schwefel auskrystallisirt. Chlorselen löst Selen, welcher Modification es auch angehören mag, reichlich auf, und das hieraus in der Kälte ausgeschiedene Selen gehört der schwarzen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification an. Es bildet aber keine Krystalle, sondern eine traubige Masse, welche unter dem Mikroscop aus kleinen Kügelchen bestehend erscheint. Chlorkohlenstoff mit Spuren von Selenkohlenstoff gemischt nimmt rothes Selen in geringer Menge, schwarzes nicht auf. Rothes Selen wird von Schwefeläthyl in geringer Menge, schwarzes gar nicht gelöst. Selenäthyl $Se(\Theta_2H_5)_2$ löst beide Modificationen anscheinend in gleicher, wenn auch geringer Menge.

Schwefelselen.

Schwefelselen SeS_2 kann nicht durch directes Zusammenschmelzen von 1 Atom Selen und 2 At. Schwefel erhalten werden. Ein solches Schmelzproduct in Schwefelkohlenstoff gelöst hinterlieſs beim Verdunsten keine characterisirte Verbindung, indem in den letzten Mutterlaugen freier Schwefel enthalten war. Durch Fällung von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff entsteht ein Niederschlag, den Rose für ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Selen hielt, von dem aber Rathke zeigte, daſs die beiden Elemente in der That in Verbindung enthalten sind. Rathke löste den *in der Kälte* erhaltenen Niederschlag in Schwefelkohlenstoff und die eingeengte Lösung schied einige Kryställchen aus, während die Mutterlauge, von diesen abgegossen, bei freiwilliger Verdunstung einen krümlichen Rückstand hinterlieſs. Es wurden so zwar kleine, aber meſsbare Krystalle, rhombische Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kali's erhalten, welche in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich waren und 63,86 pC. Selen und 35,50 pC. Schwefel enthielten. Dieselben sind aber nicht reines SeS_2, welche Zusammensetzung

55,42 pC. Selen und 44,58 pC. Schwefel erfordert. Der durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erhaltene Niederschlag ist also ein Gemisch von Schwefelselen, welches mehr Selen enthält, als der Formel SeS_2 entspricht, entweder mit solchem, welches weniger enthält, oder mit freiem Schwefel. Rathke schlug zur Darstellung des Schwefelselens auch das umgekehrte Verfahren ein, indem Er mit Wasserstoff vermischten Selenwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure leitete. Der dabei entstehende Niederschlag wurde zunächst einige Zeit auf 100° erhitzt, um freies Selen in Schwefelkohlenstoff unlöslich zu machen und dann mit solchem ausgezogen. Bei fractionirter Krystallisation dieser Lösung schieden sich nach einander verschiedene Krystallisationen von verschiedener Zusammensetzung aus, so zwar, daſs diese zwischen den Formeln Se_2S und SeS_2 schwankte, ohne daſs jedoch eine nachweisbare Differenz bei der Messung der Prismenwinkel zu constatiren gewesen wäre. Rathke hält diese Krystalle demnach für isomorphe Mischungen dieser beiden Substanzen. Es zeigt dieſs, daſs die beiden Gleichungen:

Schwefelselen.

$$SeO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + SeS_2$$
$$SO_2 + 2\,H_2Se = 2\,H_2O + SSe_2$$

nicht genau den chemischen Vorgang darstellten.

Selenkohlenstoff.

Selenkohlenstoff. — Selen verbindet sich nicht direct, wie der Schwefel, mit Kohlenstoff in der Glühhitze; eben so wenig entsteht nach Rathke's Versuchen Selenkohlenstoff, wenn selenige Säure über glühende Kohlen geleitet wird und so Selen im Entstehungsmoment mit Kohle zusammentrifft. Die Angabe von Berzelius, daſs beim Zusammenschmelzen von Selen mit entwässertem Blutlaugensalz Selenkohlenstoff mit Stickstoff entweicht, fand Rathke nicht bestätigt. Selenphosphor P_2S_5 mit trockenem Chlorkohlenstoff CCl_4 auf 200° erhitzt löste sich darin auf und krystallirte beim Erkalten in schwarzen Nadeln aus, ohne daſs eine Einwirkung stattfand. Aber durch feuchten

Selenkohlenstoff.

Chlorkohlenstoff wird Selenphosphor in der Hitze unter Bildung von Selenkohlenstoff zersetzt. Der Wasserdampf erzeugt aus dem Selenphosphor Phosphorsäure und Selenwasserstoff, letzterer wirkt in der Hitze auf den Chlorkohlenstoff nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 2\,H_2Se = CSe_2 + 4\,HCl,$$

aber nur zu einem geringen Antheil, während bei weitem der gröfsere Theil verloren geht. Der Chlorkohlenstoff CCl_4 zerfällt nämlich bei der eingehaltenen Temperatur gröfstentheils in den festen Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 und Chlor, welch letzteres aus dem Selenphosphor und Selenwasserstoff erhebliche Mengen von Chlorselen erzeugt. Man darf defshalb die Temperatur nicht zu hoch halten, andererseits auch nicht zu niedrig, weil sonst die Bildung von Selenkohlenstoff auf ein Minimum reducirt wird. Was die Ausführung der Operation betrifft, so werden zunächst zur Darstellung von Selenphosphor 2 At. amorpher Phosphor in einem Kölbchen mit 5 At. Selen innig gemischt erhitzt. Die Vereinigung geht leicht und ruhig vor sich. Die schwarze erkaltete Masse kann nicht von dem Glase getrennt werden und wird mit diesem in grobe Stücke zerschlagen angewandt. Rathke brachte den Selenphosphor in den vorderen Theil eines bis zur beginnenden Rothgluth erhitzten weiten Verbrennungsrohres und liefs, unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff, feuchten Chlorkohlenstoffdampf darüberstreichen. Die austretenden Producte passirten zunächst einen Kühlapparat mit Vorlage und dann mehrere Flaschen mit Wasser, wässeriger und alkoholischer Kalilauge. Das Destillat wurde fortwährend wieder zurückgegeben und nach Verlauf einer Woche wurde die resultirende Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, darauf mehrere Stunden vor dem umgekehrten Kühler zur Zersetzung des Chlorselens mit Wasser gekocht, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die so erhaltene Flüssigkeit bestand der Hauptmenge nach aus dem Chlorkohlen-

stoff CCl_4, gemengt mit circa 1 bis 2 Grm. Selenkohlenstoff, der jedoch durch fractionirte Destillation nicht zu isoliren war. Dieses Gemenge hatte einen sehr unangenehmen Geruch, der in sehr grofser Verdünnung an Schwefelkohlenstoff erinnert, in gröfserer Concentration aber äufserst stechend ist und aufs Heftigste zu Thränen reizt.

Selenxanthogensäure.

Selenxanthogensäure. — Schwefelkohlenstoff zu alkoholischer Kalilauge gefügt erzeugt bekanntlich xanthogens. Kali :

$$CS_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}S\\\left.\begin{matrix}CS\\K\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Durch Säuren kann aus diesem Salz die Xanthogensäure als ölige Flüssigkeit abgeschieden werden, welche bei gelindem Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol zerfällt. Durch diese Reaction hoffte Rathke den Selenkohlenstoff rein zu erhalten. Als die oben erwähnte selenkohlenstoffhaltige Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilauge versetzt wurde, schied sich der Chlorkohlenstoff ab, und als die isolirte wässerige Kalilösung mit Salzsäure versetzt wurde, trübte sie sich milchig. Nach dem Erwärmen konnte Rathke eine Flüssigkeit isoliren, von der Er nach einer ungenügenden Analyse annimmt, dafs sie aus Selenxanthogensäureäther : $C_5H_{10}Se_2O$ bestehe, gemengt mit etwas regenerirtem Selenkohlenstoff. Den Selenxanthogensäureäther beschreibt Er als eine goldgelbe Flüssigkeit von einem scheufslichen, furchtbar intensiven Geruch, der sehr stark an den des Xanthogensäureäthers erinnert, denselben aber an Widerlichkeit weit übertrifft. Zur Reindarstellung des selenxanthogens. Kali's tropft man zu dem den Selenkohlenstoff enthaltenden Chlorkohlenstoff eine concentrirte Lösung von Kali in 100procentigem Alkohol so lange Ausscheidung erfolgt. Das Kalisalz wird so in gelben verfilzten Nädelchen erhalten, die sehr leicht zersetzlich sind, sich an der Luft dunkler färben und dann nicht mehr ganz ohne Rückstand in Wasser löslich sind. In wässeriger Lösung mit essigs. Blei erwärmt erzeugt

es Selenblei. Seine Lösung entfärbt eine Lösung von Jod in Jodkalium und trübt sich gleichzeitig. Der Vorgang ist offenbar derselbe, welcher bei Zusatz von Jod zu einer Lösung von xanthogens. Kali stattfindet, wobei Jodkalium gebildet wird und das Supersulfid des Xanthogensäureradicals, $(C_3H_5OS)_2 . S_2$, niederfällt.

Selenäthyl. *Selenäthyl* $Se . (C_2H_5)_2$ wird leicht durch Einwirkung von Selenphosphor P_2Se_5 auf eine mit überschüssigem ätherschwefels. Kali versetzte concentrirte Lösung von Aetzkali und Erhitzen zum Sieden erhalten. Die Hauptmenge des Destillats besteht aus bei 107 bis 108° siedendem Einfach-Selenäthyl $Se . (C_2H_5)_2$ und aus bei 186° siedendem Zweifach-Selenäthyl $Se_2(C_2H_5)_2$. Durch fractionirte Destillation werden beide Substanzen leicht rein erhalten. Das Einfach-Selenäthyl ist vollkommen farblos und von fast angenehmem, wenn auch dem des Schwefeläthyls sehr ähnlichem Geruch. Die gelbe Farbe und der höchst widerliche Geruch, welche ihm gewöhnlich zugeschrieben werden, gehören dem Zweifach-Selenäthyl an. Versuche zur Darstellung von Selentetrāthyl führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Als Selenchlorid $SeCl_4$ in Zinkäthyl, das zur Mäfsigung der Reaction mit dem fünffachen Volum Aether verdünnt war, eingetragen wurde, verlief die Reaction nach folgender Gleichung :

$$2\,SeCl_4 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,ZnCl_2 + [2\,Se(C_2H_5)_3Cl,\ ZnCl_2].$$

Dieselbe Verbindung von Chlorzink mit Selentriäthylchlorid bildete sich beim Zusammentreffen von Selendiäthyldichlorid mit Zinkäthyl :

$$2\,Se(C_2H_5)_2Cl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = 2\,Se(C_2H_5)_3Cl,\ ZnCl_2.$$

Diese Chlorzinkverbindung, die nach der letzten Reaction leicht rein erhalten werden kann, löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus über Schwefelsäure in dünnen Blättchen. Eine concentrirte wässerige Lösung des Körpers mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt, läfst einen Niederschlag fallen, der aus

Selenäthyl.

Wasser krystallisirt, verhältnifsmäfsig grofse und schöne Krystalle des Platinsalzes liefert. Schüttet man Jod in die wässerige Lösung der Triäthylselenverbindung, so fällt ein schwarzes Oel aus, welches, je nachdem die Jod- oder Chlorverbindung angewandt wurde, ein höheres Jodid oder Chlorojodid zu sein scheint. Es löst sich schwer in Alkohol und selbst nicht ganz leicht in Aether. Natronlauge und reducirende Mittel, wie schweflige Säure, lösen es wieder farblos auf. Mit Quecksilber geschüttelt liefert es sogleich einen weifsen, schwer in Alkohol löslichen und daraus krystallisirenden Körper, der aus selenfreiem Quecksilberäthyljodid $Hg(C_2H_5)J$ besteht. Kocht man das schwarze Oel mit Quecksilberjodid und Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten schöne gelbe Nadeln, welche eine Verbindung von Quecksilberäthyljodid mit Quecksilberjodid zu sein scheinen, da ihre alkoholische Lösung mit Quecksilber geschüttelt den für ersteres gehaltenen weifsen Körper und Quecksilberjodür erzeugt. — Wird Zweifach-Selenäthyl mit Salpetersäure behandelt und sodann Salzsäure zugefügt, so werden Krystalle erhalten, die schon früher von Joy (1) beschrieben wurden. Rathke betrachtet sie als eine Verbindung von *äthylseleniger Säure* (2) mit Salzsäure und giebt ihnen die Formel: $C_2H_5 . SeO . OH + HCl$. Eben so hält Er die von Wöhler und Dean (3) aus Zweifach-Selenmethyl durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure erzeugte Verbindung für analog zusammengesetzt und giebt ihr daher die entsprechende Formel: $CH_3 . SeO . OH + HCl$.

(1) Jahresber. f. 1853, 497. — (2) Diese Bezeichnung „äthylselenige Säure" entspricht der von Kolbe (Jahresber. f. 1861, 627) für die Verbindung $C_6H_5 . SO_2H$ gebrauchten „benzylschweflige Säure", sowie der von Wischin (Jahresber. f. 1866, 496) der Verbindung $C_2H_5 . SO_2H$ gegebenen Benennung *äthylschweflige Säure*, worunter früher öfters die Aethylsulfosäure verstanden wurde. — (3) Jahresber. f. 1855, 595 f.

Einwirkung von Selenwasserstoff auf Metalllösungen.

Reeb (1) hat die Einwirkung von Selenwasserstoff auf die Lösungen von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Cadmium, Uran, Chrom, Gold, Platin, Zinn, Antimon und Arsen untersucht. Nach Seinen Versuchen verhält sich Selenwasserstoff ganz analog dem Schwefelwasserstoff und verhalten sich die gebildeten Selenmetalle gegen Lösungsmittel wie die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Darstellung von seleniger Säure und Selensäure.

Zur Darstellung von reiner seleniger Säure verfährt man nach Jul. Thomson (2) in folgender Weise : Selen wird in concentrirter Salpetersäure gelöst und die gebildete Lösung bis zur Trockne eingedampft; man erwärmt den Rückstand bis zur beginnenden Sublimation der selenigen Säure, um den Ueberschufs von Salpetersäure zu verdampfen, und löst dann in Wasser auf. Die gebildete Lösung, welche aufser seleniger Säure auch Selensäure und Schwefelsäure enthalten kann, wird mit Barytwasser gefällt, um die Schwefelsäure und Selensäure von der selenigen Säure zu trennen. Da der selenigsaure Baryt sehr leicht löslich ist in einem Ueberschufs von seleniger Säure, läfst sich die Trennung dieser Säure von der Selensäure und Schwefelsäure dadurch vollständig erreichen, dafs man so lange Barytwasser hinzusetzt, bis eine filtrirte Probe der Lösung keinen bleibenden Niederschlag mit einigen Tropfen Barytwasser giebt. Die filtrirte Lösung wird alsdann bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand sublimirt. Es ist die so erhaltene selenige Säure völlig frei von Selensäure und Schwefelsäure und weit mehr luftbeständig, als die auf gewöhnlichem Wege dargestellte Säure. Um reine Selensäure darzustellen, wird die so erhaltene selenige Säure in Wasser gelöst und mit salpeters. Silberoxyd gefällt oder mit kohlens. Silberoxyd gesättigt.

(1) J. pharm. [4] IX, 173. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 598.

Das in Wasser fast ganz unlösliche selenigs. Silberoxyd wird mit Wasser und Brom geschüttelt, indem man anfangs Brom, später aber Bromwasser hinzusetzt, bis die Lösung eine schwach Orangefarbe zeigt, welche von einem schwachen Ueberschufs von Brom herrührt. Die von dem Bromsilber abfiltrirte Lösung wird dann zur gewünschten Concentration eingedampft und so eine von Schwefelsäure und seleniger Säure ganz freie Selensäure erhalten.

Chlor. Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide gegen Kaliumpermanganat.

W. Lindner (1) hat das Verhalten der Jodide, Bromide und Chloride gegen Kaliumpermanganat untersucht. Versetzt man nach Ihm die Lösung eines Jodids mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat, so tritt sofort eine Reduction des letzteren ein, in Folge der Bildung von Jodsäure. Die neutrale oder alkalische Lösung eines Bromids verändert die Farbe des Reagenzes nicht. Säuert man aber die Lösung mit Salpetersäure schwach an, so erfolgt dieselbe Erscheinung wie beim Jodide. Die Lösung eines Chlorids endlich wirkt weder alkalisch nach angesäuert auf das Permanganat ein. Diese Reactionen können demnach nur in einzelnen Fällen mit Vortheil zur Unterscheidung der Haloïde angewendet werden, doch ist die Reaction auf Brom und Jod fast noch schärfer, als die mit Silbersalzen.

Chlorige Säure.

Moritz Brandau hat eine Untersuchung über die chlorige Säure mitgetheilt (2). Er fand, dafs das Chlorigsäuregas sich leicht bei einer Temperatur von — 18° verdichten lasse, wenn es frei ist von einer irgend erheblichen Menge eines fremden Gases. Da die älteren Methoden nur ein unreines Gas liefern, hauptsächlich, weil chlorige Säure mit Wasser erwärmt in Salzsäure und Chlorsäure zerfällt, was die Bildung von Chlor veranlafst, so stellte Verfasser die zu Seiner Untersuchung verwandte

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 442. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI 340; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1870, 47; Dingl. pol. J. CXCIV, 356.

Chlorige Säure.

chlorige Säure nach dem von Carius (1) angegebenen Verfahren dar. Zur Darstellung werden nach Ihm 10 Theile reines Benzol in 100 Theilen Schwefelsäurehydrat gelöst und dann mit 100 Theilen Wasser verdünnt. Mit dieser Flüssigkeit werden nach dem Erkalten 12 Theile zerriebenes reines chlors. Kali übergossen, das sich in einem langhalsigen Kolben befindet, auf welchen die Entbindungsröhre eingeschliffen ist. Diese letztere ist mit einigen mit Wasser gefüllten Kugeln versehen, um das Gas, das sich sogleich zu entwickeln beginnt, zu waschen. Die Reaction wird durch Erwärmen im Wasserbade auf 50° unterstützt und das Gas in eine mit Eis und Kochsalz umgebene Glasröhre geleitet, in der es sich verdichtet. Aus 54 Grm. chlors. Kali werden etwa 5 bis 7 CC. Flüssigkeit erhalten. Da das Gas nicht getrocknet wurde, so schied sich bei der Condensation eine gewisse Menge von festem Chlorigsäurehydrat ab, von dem die Flüssigkeit nach der Darstellung sogleich in ein abgekühltes Gefäfs abgegossen wird. Die so erhaltene Säure stellt ein intensiv rothbraunes sehr dünnflüssiges Liquidum dar, das, frisch condensirt, wenig über 0° ins Kochen kommt, dessen letzte Antheile aber erst bei + 8° übergehen. Beim Aufbewahren ändert sich jedoch der Siedepunkt, so zwar, dafs eine sechs Tage lang aufbewahrte Säure einen Siedepunkt von 8 bis 9° bei 0,745 Meter Druck zeigte. Dieses Präparat hinterliefs auch beim Verdunsten, das durch die starke Tension des Dampfes sehr rasch von statten geht, eine geringe Menge von Chlorsäure. Unter 0° kann mit der flüssigen Säure dreist experimentirt werden, aber die gefährlichen Eigenschaften dieses Körpers, sowie die Beobachtung, dafs bei 8 bis 10° ein circa 8 Zoll hoch in ein Becherglas fallender Tropfen dieses unter heftigem Knall zerschmetterte, liefsen den Verfasser von einer weiteren

(1) Jahresber. f. 1867, 644.

Chlorige Säure.

Reinigung durch fractionirte Destillation absehen. Die durch blofse Condensation erhaltene Säure mag demnach noch etwas Wasser enthalten haben. Zur Bestimmung der spec. Gew. der flüssigen und gasförmigen Säure, so wie der Löslichkeit derselben in Wasser und der Zusammensetzung des Hydrats zerlegte Brandau eine gemessene, im letzten Falle gewogene Menge mittelst Jodkalium und Salzsäure. Brandau fand, dafs zwischen Jodwasserstoff und chloriger Säure eine Umsetzung nach folgender Gleichung stattfindet :

$$Cl_2\Theta_3 + 8\,JH = 2\,HCl + 3\,H_2\Theta + 4\,J_2.$$

Wenn Temperaturerhöhung hierbei ausgeschlossen ist, verläuft die Reaction durchaus glatt, was Brandau bei reiner, frisch bereiteter Substanz durch Gewichtsanalyse feststellte. Das ausgeschiedene Jod kann dann nach dem bekannten Verfahren von Bunsen titrirt werden. Das spec.Gewicht der flüssigen Säure fand Brandau in zwei Versuchen zu 1,3298 und 1,387 bei 0° bezogen auf Wasser von 4°, das der gasförmigen fand Er bei 13° zu 4,022, bei 9° zu 4,070, bei 16° zu 3,1769, bei 20° zu 2,775. Das theoretische spec. Gewicht für $Cl_2\Theta_3$. ist : 4,123. Das hierbei in Anwendung gekommene Gas war durch gelindes Erwärmen der flüssigen Säure erhalten, die jedoch, wie oben bemerkt, von Wasser nicht befreit war auf dessen zersetzenden Einflufs Er die bei den zwei letzten Versuchen gefundene Abweichung setzt.

Ueber die Löslichkeit des Chlorigsäuregases in Wasser giebt Brandau folgende Tabelle :

In 100 Grm. Wasser lösen sich :

Temp.	Druck in MM.	Grm. chlorige Säure
8,5°	752,9	4,7655
14	756,3	5,0117
21	754	5,4447
23	760	5,6508.

Wird aus condensirter Säure entwickeltes Gas in Wasser von 0° geleitet, so scheidet sich die Säure in harzigen körnigen Tropfen aus, die beim Umschütteln in eine gelb

gefärbte Krystallmasse übergehen, welche nach dem Pressen zwischen Papier ein blätteriges Gefüge und seideartigen Glanz zeigt. Das so erhaltene Hydrat erhielt Brandau mit 50,07 und 67,43 pC. Wasser, wonach mehrere Hydrate der chlorigen Säure zu bestehen scheinen.

Jod. Lösung von Jod in Wasser und wässerigem Jodkalium.

Nach L. Dossios und W. Weith (1) lösen 1000 CC. Wasser nach eintägiger Digestion mit Jod von diesem 0,01519173 Grm. bei 6,3° C. Der Jodgehalt nahm mit der Zeit zu, so dafs die Lösung nach drei Monaten beinahe das Doppelte an Jod enthielt. D. und W. zeigten, dafs Jodwasserstoff entsteht und vermuthen ein Auftreten von freiem Sauerstoff. Wasserstoffsuperoxyd konnten Sie nicht nachweisen. Für die Löslichkeit des Jods in wässerigem Jodkalium gaben Sie folgende Tabelle :

Spec. Gewicht bei 7,9°	Procente Jodkalium	Procente Jod
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2293	12,643	12,060.

Dosios u. Weith sprechen sich gegen die Ansicht von Piffard (2) aus, der in einer Lösung von Jod in Jodkalium ein Mehrfach-Jodkalium annimmt. Den Hauptgrund für die Annahme glaubt Piffard darin zu finden, dafs jene Lösungen mit essigs. Blei Niederschläge von der Zusammensetzung PbJ_2 erzeugen. Dossios und Weith zeigten, dafs beim Zusammentreffen von Bleiacetat mit Jodlösung zunächst das Jodkalium unter Bildung von Jod-

(1) Naturf. Ges. zu Zürich 1868, 258; Zeitschr. Chem. 1869, 379. — (2) Jahresber. f. 1861, 140.

blei zersetzt wird. Dem Jod wird das Lösungsmittel entzogen und es scheidet sich gleichzeitig mit dem Jodblei Jod ab. Lösungsmittel entziehen den Niederschlägen (im Widerspruch mit Piffard's Angabe) nach und nach das Jod.

Verhalten des Jods zu H_2S und Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

Die von A. Naumann bezüglich des Verhaltens von Jod zu Schwefelwasserstoff ausgeführte Untersuchung, sowie die sich hier anschliefsenden Beobachtungen über die Darstellung von Jodwasserstoffsäuren wurden schon S. 105 besprochen.

Jodwasserstoff.

Nach Ferd. Vigier (1) wendet man zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure am Befsten auf 1 Th. amorphen Phosphor, 20 Th. Jod und 15 Th. Wasser an, welche Verhältnisse nahezu der Gleichung :

$$P + 5J + 5HO = PO_5 + 5HJ$$

entsprechen. Durch diesen Ueberschufs von Jod wird nach Ihm die Bildung der Verbindung $PH_3 . HJ$ vermieden.

Perjodate.

In einer Besprechung der Angaben von Lautsch (2) und Fernlund (3) über die Perjodate führt C. Rammelsberg (4) zunächst an, dafs Er bei vielmaliger Darstellung des normalen Silbersalzes nie etwas anderes als die wasserfreien orangerothen Quadratoctaëder erhalten habe, während Fernlund angiebt, ein orangefarbiges normales Silbersalz mit 1 Mol. Wasser dargestellt zu haben, von dem Er sagt, dafs es in hexagonalen Prismen krystallisire. Ferner zieht Rammelsberg aus einer Vergleichung der Analysen des gelben Halbperjodates den Schlufs, dafs es nicht, wie Fernlund angegeben, 4 Mol. Wasser, sondern nur deren 3 enthalte, entsprechend der Formel : $Ag_4J\Theta_9 + 3 aq$. R. bezweifelt die Selbstständigkeit der von Lautsch angegebenen Verbindung $Ag_8J_2\Theta_{11}$

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 125; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 412. — (2) Jahresber. f. 1867, 162. — (3) Jahresber. f. 1867, 165. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 17.

Perjodate. und hält vielmehr die Niederschläge, die Ammoniak in einer salpeters. Auflösung von überjods. Silberoxyd hervorruft, für ein Gemenge von Halb- und Fünftel-Perjodat. Lautsch hatte angegeben, dafs Quecksilberchlorid nicht auf überjods. Silber reagire, während doch dadurch ein orangerothes Doppelsalz gefällt wird. Das aus $CoSO_4$ und $Na_4J_2O_9$ von Lautsch erhaltene gelbgrüne Kobaltsalz, für welches Er die Formel $Co_7J_4O_{21} + 18$ aq. giebt, hält Rammelsberg für einbasisch-jods. Kobalt. Der Angabe, dafs die krystallisirte Säure selbst an der Luft rascher verwittere, als über Schwefelsäure und bei 200 bis 210° alles Wasser und einen Theil des Sauerstoffs verliere, hält R. Seine eigenen Versuche (1) entgegen, nach denen die Säure nicht verwittert und schon bei 130 bis 140° sich in J_2O_5 verwandelt. — In einer weiteren Abhandlung berichtet C. Rammelsberg (2) über das Verhalten der jods. und überjods. Salze in der Hitze und die Bildung der letzteren aus den Jodiden und Superoxyden. Während in hoher Temperatur wasserfreies jods. Kali sich glatt in Sauerstoff und Jodkalium spaltet, hinterläfst das jods. Natron unter Ausgabe von Jod eine alkalische Masse, der nach der Analyse die Zusammensetzung $Na_8J_6O_3$ zukommt. R. betrachtet diese Verbindung als : 6 NaJ + Na_2O_3, oder als : 3 NaJ + NaO, d. h. als eine Verbindung von Jodnatrium mit Natriumsuperoxyd. Die Anwesenheit dieses letzteren ist nach Ihm die Ursache, dafs die Auflösung von allen Säuren unter Jodabscheidung zersetzt wird. — Beim Erhitzen verwandeln sich normales überjods. Kali bei 300°, krystallisirtes normales überjods. Natron bei 300° und normales überjods. Silber bei 175° in jods. Salze. Normales überjods. Ammoniak zersetzt sich unter Detonation. Die

(1) Jahresber. f. 1867, 166. — (2) Ber. d. deutsch. Ges. 1869, 147; Pogg. Ann. CXXXVII, 305; J. pr. Chem. CVII, 353; Zeitschr. Chem. 1869, 373; Bull. soc. chim. [2] XII, 349.

Perjodate.

normalen überjods. Salze des Strontians und der Magnesia hinterlassen Jodmetall, ersteres unter explosionsähnlichen Erscheinungen und Bildung einer gewissen Menge von Jodat. — Schon Magnus und Ammermüller hatten beobachtet, dafs beim Erhitzen von halb-überjods. Natron dieser Sauerstoff verliert und ein Rückstand von der empirischen Formel $Na_4J_2\Theta_3$ hinterbleibt. Dieser Glührückstand verhält sich nach der Einwirkung von Wasser wie Jodnatrium und ein fünftel-überjods. Natron :

$$2 (Na_4J_2\Theta_3) = 3 NaJ + Na_5J\Theta_6.$$

R. glaubt, dafs das Jodnatrium und die Verbindung $Na_5J\Theta_6$ lediglich Producte einer Umsetzung bei Gegenwart von Wasser seien, die Substanz $Na_4J_2\Theta_3$ aber eine Verbindung von Jodnatrium mit Natriumsuperoxyd :

$$Na_4J_2\Theta_3 = 2 NaJ + Na_2\Theta_3.$$

Eben so hält Rammelsb. die Glühproducte des halb-überjods. Lithions und Baryums für Verbindungen von Jodid und Superoxyd und giebt dafür die Formeln : $LiJ + 2 Li_2O_3$ und $BaJ_2 + 4 Ba\Theta_3$. Zur Stütze dieser Ansicht hat R. die Einwirkung des Jods auf Baryt und Baryumsuperoxyd untersucht. Da Derselbe kein reines $Ba\Theta$ erhalten konnte, weil das Glühproduct von Baryumnitrat stets $Ba_3\Theta_4$ ist, so wurden die Versuche mit dieser wahrscheinlich bestimmten Verbindung $2 Ba\Theta + Ba\Theta_2$ angestellt. Läfst man überschüssiges Jod auf $Ba_3\Theta_4$ in der Hitze einwirken, so erhält man eine zusammenhängende Masse, die der empirischen Formel $Ba_2J_2\Theta_4$ entspricht. Wasser entzieht Aetzbaryt und Jodbaryum und der unlösliche Rückstand hat in der That die Zusammensetzung : $Ba_5J_2\Theta_{12}$, d. h. $BaJ_2 + 4 Ba\Theta_3$. R. giebt hierfür die Umsetzungsgleichung :

$$4 (Ba_3J_2\Theta_4) = 4 Ba\Theta + 3 BaJ_2 + Ba_5J_2\Theta_{12}.$$

Bei Einwirkung von Jod auf Baryumsuperoxyd sind die die Einwirkung begleitenden Erscheinungen dieselben, nur hat die Schmelze die Zusammensetzung : $Ba_2J\Theta_4$, zersetzt

Perjodate. sich aber bei Gegenwart von Wasser in dieselben Producte nach der ähnlichen Gleichung :

$$16 (Ba_2JΘ_4) = 4 BaΘ + 3 BaJ_2 + 5 (Ba_5J_2Θ_{12}).$$

J. Philipp (1) hat über die Bildung von Perjodaten berichtet. Nach Ihm wird bei Einwirkung von Chlor auf eine Auflösung von Kaliumjodat ohne Zusatz von freiem Kali äufserst wenig Perjodat gebildet. Chlor wirkt auf eine mit freiem Kali versetzte Lösung von Kaliumjodat in einer Weise ein, die nicht der gewöhnlich dafür gegebenen Gleichung :

$$KJΘ_3 + 2 KHΘ + Cl_2 = KJΘ_4 + 2 KCl + aq.$$

entspricht. Es bildet sich nämlich dabei stets Kaliumchlorat. Während Chlor eine Lösung neutraler Perjodate unverändert läfst, wird Jod, mit einer Lösung von neutralem Perjodat auf 160° erhitzt, zu Jodsäure oxydirt und die Perjodate zu Jodaten reducirt. Ueberhaupt sind bei dieser Temperatur die Lösungen der Perjodate starke Oxydationsmittel. Das Verhalten von Chlor und Jod gegen Lösungen basischer Alkaliperjodate findet seinen Ausdruck in folgenden Gleichungen :

$$3 K_4J_2Θ_9 + 6 Cl = 6 KJΘ_4 + KClΘ_3 + 5 KCl$$
$$Na_4J_2Θ_9 + 2 J = 3 NaJΘ_3 + NaJ.$$

Diese eigenthümliche Einwirkung des Jods ist scheinbar ohne alle Analogie mit der des Chlors, findet jedoch ihre Erklärung in der Thatsache, dafs Kaliumperjodat und Jodkalium nicht neben einander bestehen können, insofern sie sich nach der Gleichung :

$$3 KJΘ_4 + KJ = 4 KJΘ_3$$

zu Kaliumjodat umsetzen.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 319; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 149; Zeitschr. Chem. 1869, 374; J. pr. Chem. CVII, 365; Bull. soc. chim. [2] XII, 350.

Fluor. Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure.

Aus der ausführlichen Abhandlung von G. Gore (1) über die Fluorwasserstoffsäure theilen wir Folgendes mit. Gore stellte reine Fluorwasserstoffsäure durch Erhitzen von Fluorwasserstofffluorkalium in einem Platinapparate dar. Bei 15,5° ist sie eine farblose, durchsichtige, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit von grofser Flüchtigkeit, die an der Luft stark raucht und sehr begierig Wasser absorbirt. Das spec. Gewicht der flüssigen Säure fand Gore zu 0,9879 bei 12,78° (Wasser von gleicher Temperatur = 1 gesetzt). Sie siedet bei + 19,44° und wird bei – 34,5° noch nicht fest. Die Tension ihres Dampfes ist sehr bedeutend, bei 15,5° circa 7,58 (englische) Pfunde auf den Quadratzoll. Wegen ihrer gefährlichen Eigenschaften, die gerade durch den letzten Umstand noch vermehrt werden, erfordert sie Vorsicht bei ihrer Behandlung. Aus verschiedenen Versuchen zieht Gore den Schlufs, dafs die Flufssäure keinen Sauerstoff enthalte, namentlich: 1) weil das saure Fluorkalium, wenn es in geschmolzenem Zustande mit Platinelectroden der Electrolyse unterworfen wird, an der Cathode eine grofse Menge von nicht entzündbarem Gas, aber an der Anode gar kein Gas entwickelt, obgleich Oxyde bei der Electrolyse vor den Fluoriden zersetzt werden; 2) weil bei der Electrolyse der Säure mit Platinelectroden kein Ozongeruch auftritt, während die wasserhaltige Säure von verschiedener Stärke diesen Geruch sehr stark entwickelt, und 3) weil die Säure, welche Gore durch Erhitzen von reinem Fluorsilber in trockenem Wasserstoff erhielt, dieselben Eigenschaften, wie die Säure aus dem Doppelsalz besafs. Glas wird von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 256; Chem. News XIX, 74; Chem. Soc. J. [2] VII, 368; Phil. Mag. [4] XXXVII, 470; J. pr. Chem. CVI, 437 und CVIII, 220 mit Abbildung der Apparate; Zeitschr. Chem. 1869, 221; Bull. soc. chim. [2] XII, 229; in kurz. Ausz. Ann. Chem. Pharm. CLI, 128; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 62; Dingl. pol. J. CXCIII, 259.

Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure.

der reinen, namentlich ganz wasserfreien Säure nicht im Geringsten angegriffen. Metalloïde, edle Metalle und selbst basenbildende Metalle wirken in feinzertheiltem Zustande (bei 0 bis 20°) nicht ein. Natrium und Kalium zeigen hierbei dasselbe Verhalten wie zu Wasser. Oxyde verbinden sich unter lebhafter Reaction mit der Säure, Superoxyde sind ohne Einwirkung. Einige Nitrate werden nicht angegriffen, andere (von Blei, Baryum und Kalium) werden zersetzt. Fluoride bleiben im Allgemeinen unverändert, nur die von Ammonium, Rubidium und Kalium verbanden sich mit der Säure unter starker Einwirkung. Viele Chloride blieben unangegriffen, während Phosphorpentachlorid, Antimon- und Titanchlorid ebenso wie die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden unter Aufbrausen zerlegt wurden. Ebenso verhielten sich die Bromide und Jodide. Carbonate werden alle zerlegt. Chlors. Kali und Natron entwickeln Chlorsäure, broms. Kali Brom. Auch die bors. Alkalien werden heftig angegriffen und die Kieselfluoralkalien lösen sich unter Aufbrausen. Von den Schwefelverbindungen wurden nur die der Alkalien und alkalischen Erden unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Die sauren Alkalichromate wurden energisch zu blutrothen Flüssigkeiten gelöst und entwickelten Dämpfe von Chromfluorid. Cyankalium gab unter heftiger Einwirkung Blausäure ab. Organische Körper verkohlten meistens, Terpentinöl gab unter explosionsartiger Reaction eine rothe Flüssigkeit, Paraffin blieb unverändert. Die käufliche Fluorwasserstoffsäure reinigt Gore in der Weise, dafs Er zunächst Schwefelwasserstoff einleitet, dann die vorhandene Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure mit kohlens. Kali sättigt, von dem entstandenen Niederschlag decantirt, den Schwefelwasserstoff mit kohlens. Silber wegnimmt und schliefslich die filtrirte Säure aus einer Bleiretorte mit Platinrohr destillirt und rectificirt. Eine geringe Menge Flufssäure erniedrigt den Gefrierpunkt des Wassers ganz erheblich. Wird die wässerige Säure

Reinigung der käuflichen Fluorwasserstoffsäure.

mit Platinelectroden der Electrolyse unterworfen, so entwickelt sich Ozon; nur wenn sie concentrirt ist, wird das Platin an der Anode angegriffen.

Fluoralkalien. J. Nicklès hatte früher gefunden, dafs Fluoralkalien die Reactionen von Eisenoxydsalzen mit Gerbsäuren, Blutlaugensalz und Sulfocyankalium verhindern. Nach Nicklès' Versuchen (1) verschwindet die grüne Farbe, mit der sich Mangansuperchlorid in Aether löst, auf Zusatz von Fluoralkalien unter Bildung der Verbindung : 2 KFl + $MnFl_2$. Fügt man zu einer Lösung von Mangansuperchlorid Sulfocyanammonium, so bildet sich eine schön rothe, in Aether lösliche Verbindung, die durch Fluoralkalien entfärbt wird. Chlorkalk wird durch Sulfocyanammonium geröthet und geht diese Farbe durch Aether in Blau über, verschwindet aber auf Zusatz von Fluorkalium. Manganchlorür giebt keine solche Reaction mit Sulfocyanammonium. Molybdänsäure, in Salzsäure gelöst, färbt sich auf Zusatz von Sulfocyanammonium roth; Wolframsäure ähnlich; Chromsäure giebt mit Sulfocyanammonium ein braunes Product. Aether nimmt diese färbenden Verbindungen auf, wird aber auf Zusatz von Fluorkalium entfärbt.

Stickstoff. Darstellung von Stickstoff. F. C. Calvert (2) mischt zur Darstellung von Stickstoffgas eine Lösung von unterchlorigs. Kalk mit schwefels. Ammoniak (3). Der Stickstoff entwickelt sich schon in der Kälte, gegen Ende der Reaction erwärmt man gelinde. So gaben 200 CC. einer Chlorkalklösung, die 5,14 Grm. unterchlorige Säure enthielten, mit 1,146 Grm. bei 220°

(1) J. pharm. [4] IX, 273; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 401. — (2) Compt. rend. LXIX, 706; Zeitschr. Chem. 1869, 731; J. pr. Chem. CVIII, 317. — (3) Uebrigens ist die Thatsache des Zerfalls des unterchlorigs. Ammoniaks unter Ausgabe von Stickstoff schon früher von Wöhler u. A. hervorgehoben und zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in Anwendung gebracht worden. Vgl. besonders Jahresber. f. 1857, 610; f. 1860, 631; f. 1861, 143.

getrocknetem schwefels. Ammoniak im Verlauf einer Stunde 192 CC. Stickstoff, anstatt der theoretischen Menge von 194. Calvert beobachtete ferner, dafs alle stickstoffhaltigen Thierstoffe mit einer Lösung von unterchlorigs. Kalk schon in der Kälte, besonders aber beim Erwärmen Stickstoffgas und Kohlensäure entwickeln.

Ammoniumamalgam.

Albert. H. Gallatin (1) hat Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, ob das Ammoniumamalgam existire (2). Gallatin geht von folgender Idee aus. Wenn nachgewiesen werden kann, dafs der Wasserstoff, welcher bei der Zersetzung des Ammoniumamalgams neben Ammoniak entweicht, sich im statu nascendi befindet, so ist dadurch die Existenz von Ammonium in dem Amalgam bewiesen. Bringt man Natrium mit gewöhnlichem Phosphor unter Wasser in Berührung, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff. Da freier Wasserstoff mit dem Phosphor keine Verbindung eingeht, so hält Gallatin die Bildung von Phosphorwasserstoff für eine entscheidende Reaction auf Wasserstoff im Entstehungszustand. Als gewöhnliches Ammoniumamalgam, aus Natriumamalgam und Salmiak bereitet, nach der Zersetzung alles Natriums mit kleinen Stücken gewöhnlichen Phosphors zusammengebracht wurde, entwickelten sich viele Blasen von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Der Wasserstoff mufs demnach im Entstehungszustande gewesen sein. Eine Legirung von Ammonium mit Wismuth hat Gallatin durch Einwirkung von Natriumwismuth auf Salmiak dargestellt. Das Wismuth schwoll auf, wurde breiartig und erstarrte darauf unter Entwicklung von viel Ammoniak und Wasserstoff. Unter Wasser entwickelt die Legirung ebenfalls Ammoniak und Wasserstoff; die getrocknete Verbindung giebt unter Knistern, das mehrere Tage lang anhält, fortwährend Ammoniak aus, und die im Vacuum über Schwefelsäure ge-

Legirung von Ammonium mit Wismuth.

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 57. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1868, 181.

trocknete Substanz liefert beim Erhitzen das 27 fache ihres Volums an Gas, dessen Analyse zeigte, dafs es Wasserstoff und Stickstoff enthält.

Gehalt des Regenwassers und einer salpeterhaltigen Erde an salpetriger Säure.

Chabrier (1) fand im Regenwasser 0,001425 und 0,00171 Grm. salpetriger Säure im Liter. In 1 Kilogrm. salpeterhaltiger Erde fand Chabrier 0,09 bis 0,10 Grm. salpetrige Säure.

Salpetersäureanhydrid.

Zur Darstellung von *Salpetersäureanhydrid* bereiteten Odet und Vignon (2) zunächst mittelst Phosphoroxychlorid und salpeters. Blei oder besser Silber die Verbindung NO_4Cl. Odet und Vignon beschreiben sie als eine wenig gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei + 15° siedet, bei − 31° noch nicht fest wird und mit Wasser in Salpetersäure und Salzsäure zerfällt. Bei Einwirkung dieser Verbindung auf salpeters. Silber entsteht Salpetersäureanhydrid, dessen Eigenschaften Sie ganz übereinstimmend mit der von Sainte-Claire Deville gegebenen Beschreibung fanden. Beide Reactionen verlaufen nach den Gleichungen :

$$3\left\{\begin{matrix}NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}PO_2\\3\,Ag\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left\{\begin{matrix}NO_4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}NO_4\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Löslichkeit der Nitrate in Salpetersäure und Trennung von Kali- und Natronsalpeter.

C. Schultz (3) hat Beobachtungen über die Löslichkeit der Nitrate in Salpetersäure, sowie eine darauf gegründete Trennung von Kali- und Natronsalpeter mitgetheilt. Schultz giebt für die Löslichkeit einiger Nitrate in Salpetersäure folgende Tabelle :

1 Theil Salz erfordert zur Lösung :

	Salpetersäurehydrat : HNO_3	wässerige Salpetersäure : $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$ (bei 20°)	(bei 123°)
KNO_3	1,4 Th.	3,8 Th.	1 Th.
$NaNO_3$	66 „	32 „	4 „
$LiNO_3$	200 „	— „	— „
$AgNO_3$	500 „	30 „	6 „

(1) Compt. rend. LXVIII, 540; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 316. — (2) Compt. rend. LXIX, 1142; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 313; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 714. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 531.

Salpeters. Baryum, Strontium, Blei sind in Salpetersäurehydrat und in der wässerigen Säure so unlöslich, wie die Schwefelsäuresalze derselben Metalle in Wasser. Wie das Kaliumsalz ist auch das Nitrat von Rubidium in Salpetersäurehydrat leicht löslich, eben so das Ammoniumnitrat, dessen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd entwickelt. Schultz schlägt die grofse Verschiedenheit der Löslichkeit des Kali- und Natronsalpeters in Salpetersäure zu deren Trennung vor.

Sulfammonsäuren.

Im Anschufs an die Untersuchung Fremy's (1) über die Schwefelstickstoffsäuren haben Ad. Claus und S. Koch (2) die Kalisalze dreier dieser Säuren, denen Sie den Namen *Sulfammonsäuren* beilegen, untersucht und A. Claus (3) in einer weiteren Abhandlung deren Constitution besprochen. Wir heben zunächst zum Verständnisse des Folgenden hervor, dafs Claus und Koch in den Sulfammonsäuren eine einwerthige Gruppe $\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right)'$ und eine Fünfwerthigkeit des Stickstoffs annehmen. Den drei Kalisalzen geben Sie demnach folgende Formeln und Bezeichnungen :

$4\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right).NH$ Tetrasulfammons. Kali,

$3\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right).NH_2$ Trisulfammons. Kali,

$2\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right).NH_3$ Disulfammons. Kali.

Sie constatirten, dafs von den von Fremy angegebenen verschiedenen Verfahren zur Darstellung der Schwefelstickstoffkörper, das Vermischen der Lösungen von salpetrigs. und schwefligs. Kali am Zweckmäfsigsten zum Ausgangspunkt gewählt werde, weil hierbei am ersten nur

(1) Ann. Chem. Pharm. LVI, 315. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLII, 336; Zeitschr. Chem. 1869, 684; Chem. Centr. 1869, 913. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLII, 351.

ein Salz und zwar *tetrasulfammons. Kali* erhalten wird. Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung :

Sulfammonsäuren.

$$4\,(K_2S\Theta_3) + KN\Theta_2 + 3\,H_2\Theta = 5\,KH\Theta + \left\{4\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right).NH\right\}$$

Die Bedingungen einer glatten Reaction sind : bedeutendes Uebergewicht des schwefligs. Kali's, etwas concentrirte Lösungen und Anwendung kleiner Mengen. Letzteres geschieht, um eine zu hohe, hierbei auftretende Erwärmung, die bis zu 80° steigen kann, zu vermeiden. Zur Darstellung des tetrasulfammons. Kali's werden am Besten 100 Grm. Aetzkali in 200 bis 250 CC. Wasser gelöst, mit schwefliger Säure neutralisirt und diese Lösung mit einer solchen von 25 Grm. salpetrigs. Kali in 100 CC. Wasser vermischt. Die Ausscheidung beginnt nach 2 bis 3 Minuten und erstarrt zuletzt Alles zu einem Krystallbrei. Noch ehe aber diese Ausscheidung vollendet ist, werden die Krystalle von der alkalischen Mutterlauge getrennt, zwischen Fliefspapier geprefst, keinenfalls aber mit Wasser abgewaschen. Die so erhaltenen Krystalle entsprechen, über Schwefelsäure getrocknet, der Formel : $4\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right).NH + 3\,H_2\Theta$ und verlieren diese 3 Mol. Krystallwasser beim Erhitzen auf 120°. Das tetrasulfammons. Kali ist ein sehr wenig beständiger Körper, der selbst in trockenem Zustande schon am zweiten Tage nach der Darstellung in Zersetzung begriffen ist. Reines Wasser zersetzt es schon innerhalb weniger Minuten unter Annahme einer sauren Reaction. In verdünnter Kalilauge ist das Salz noch am Längsten haltbar, aber auch hier genügt blofse Erwärmung nicht einmal bis zum Kochen, um eine rasche Zersetzung zu bedingen. Säuren greifen das Salz noch energischer an, aber erst ein lang anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren oder Erwärmen mit concentrirten bedingen ein vollständiges Zerfallen des Salzes in der Art, dafs dabei nur Schwefelsäure auftritt und keine andere Schwefelstickstoffverbindung resultirt; in keinem Falle aber entsteht dabei

Sulfammon-säuren.

wieder eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, sondern *aller* Stickstoff entweicht als Ammoniak. In ähnlicher Weise erfolgt beim raschen Erhitzen des wasserhaltigen Salzes eine vollkommene Zersetzung, bei welcher schwefels. Kali zurückbleibt. Das getrocknete wasserfreie Salz dagegen giebt beim Erhitzen über 200° neben schwefels. Ammoniak Stickstoffgas und schweflige Säure aus, während schwefels. Kali restirt. Bei trockener Destillation mit Natronkalk entweicht *aller* Stickstoff in Form von Ammoniak. — Beim freiwilligen Zerfallen des trockenen sulfammons. Kali's, bei längerer Berührung desselben mit Wasser, sowie beim Kochen mit verdünnter Kalilauge bildet sich unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von saurem schwefels. Kali eine neue Schwefelstickstoffverbindung das ***trisulfammons. Kali***:

$$\left\{4\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right).NH\right\} + H_2\Theta = \left\{3\left(S^{\Theta K}_{\Theta_2}\right).NH_2\right\} + KHS\Theta_4.$$

Die beste Methode zu seiner Gewinnung in gröfserem Mafsstabe besteht darin, schwefligs. und salpetrigs. Kali nach den oben gegebenen Verhältnissen zu mischen und nach etwa einer halben Stunde das Ganze im Wasserbade zu erwärmen. Entweder löst sich hierbei das schon Ausgeschiedene wieder auf, oder andernfalls wird durch Zusatz von wenig Wasser eine klare Lösung erhalten, aus der dann beim Erkalten das Salz sich mit 2 Mol. Krystallwasser ausscheidet. Es kann aus kochender Kalilauge umkrystallisirt werden und wird so in 2 bis 3 Linien langen Nadeln enthalten. Claus und Koch betrachten diese Verbindung als identisch mit der von Fremy unter dem Namen sulfammons. Kali beschriebenen. Kaltes Wasser nimmt das trisulfammons. Kali nicht auf, bis zu 40° erwärmtes löst es; darüber hinaus erhitzt tritt Zersetzung ein.

Das reine Salz liefert beim Erhitzen schwefels. Kali, Schwefelsäure, schweflige Säure und schwefels. Ammoniak, aber keine Spur einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs. Concentrirte Schwefelsäure und eben so Salpetersäure wirken in der Kälte nur langsam ein, beim Erhitzen lösen

sie es ohne Gasentwicklung unter Bildung von schwefelsaurem Kali und schwefels. Ammoniak. Eine Lösung des Salzes in Wasser von 30 bis 40° giebt von Metallsalzen nur mit basisch-essigs. Bleioxyd einen weifsen dicken Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung. Die von Fremy mittelst Chlorbaryum erhaltene krystallinische Barytverbindung konnte mit reinem Salz nicht erhalten werden, selbst nicht durch Zusatz von Aetzbarytlösung. — Es wurde schon erwähnt, dafs eine Lösung von trisulfammons. Kali in Wasser über 40° erwärmt, Zersetzung erleidet. Kocht man eine Lösung dieses Salzes, oder besser eine, die man etwas angesäuert, so geht es unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von saurem schwefels. Kali in *disulfammons. Kali* über. Man hat:

Sulfammonsäuren.

$$\left\{3\left(S_{\Theta_2}^{\Theta K}\right).\,NH_3\right\} + H_2\Theta = \left\{2\left(S_{\Theta_2}^{\Theta K}\right).\,NH_3\right\} + KHS\Theta_4.$$

Es ist diefs das von Fremy als sulfamidins. Kali beschriebene Salz. Das disulfammons. Kali krystallisirt wasserfrei aus der heifsen Lösung in dem Augit gleichenden Krystallen, die ohne Veränderung zu erleiden auf 150° erhitzt werden können. Auf 200° erhitzt spalten sie sich gerade auf in schweflige Säure, Ammoniak und schwefels. Kali. Dieses Salz kann aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden, doch wird es durch anhaltendes Kochen allmälig, namentlich nach Zusatz von Salzsäure, zersetzt. In gleichem Sinne wirkt auch saures schwefels. Kali, weshalb bei seiner Darstellung ein zu langes Erhitzen zu vermeiden ist. Concentrirte Säuren verändern es in der Kälte nicht, lösen es aber beim Erhitzen ohne Gasentwicklung zu schwefels. Kali und schwefels. Ammoniak. Bleizuckerlösung fällt aus der concentrirten heifsen Lösung einen weifsen Niederschlag, Bleiessig auch aus verdünnterer. Beide Niederschläge sind in Salpetersäure löslich. Mit Chlorbaryum tritt keine Umsetzung ein, vermischt man jedoch heifs gesättigte Lösungen beider Salze, so krystallisirt das disulfammons. Kali zuerst und zwar merkwürdi-

ger Weise in Würfeln aus, die jedoch beim Umkrystallisiren wieder in die characteristischen, dem Augit ähnlichen Krystalle sich verwandeln.

Hydroxylamin.

E. Ludwig und Th. Hein (1) ist es gelungen, durch directe Addition von nascirendem Wasserstoff zu reinem Stickoxyd Hydroxylamin zu erhalten :

$$NO + H_3 = NH_3O.$$

Das Verfahren besteht darin, dafs man Stickoxyd durch eine Mischung von Zinn und Salzsäure leitet, die erhaltene Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit, das Filtrat zur Trockne bringt und mit kaltem Alkohol wascht. Der Rückstand wird nun mit kochendem Alkohol behandelt, der Salmiak mit Platinchlorid abgeschieden und mit wasserfreiem Aether das reine salzsaure Hydroxylamin aus der alkoholischen Lösung gefällt. Sowohl Krystallform als die übrigen Eigenschaften stimmten mit dem von W. Lossen (2) erhaltenen Körper überein.

Phosphor. Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor.

A. Comaille (3) kommt in einer Untersuchung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor zu Resultaten, welche wesentlich mit den von Blondlot (4) gewonnenen übereinstimmen. Doch hat Comaille das Product, welches Er bei achtzehnmonatlicher Einwirkung von Ammoniak vom spec. Gewicht 0,971 (7 pC. NH_3) auf Phosphor erhielt, analysirt und giebt ihm zufolge der Analyse die Formel P_3H. Beim Kochen dieser Substanz mit Wasser entwickelte sich kein Gas, aber ein weifslicher Rauch, und das überdestillirende Wasser ist alkalisch, während das zurückbleibende schwach sauer reagirt. Beim Kochen mit Schwefelsäure löst sich der Phosphor unter

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) LX, 808; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 61; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 613 und 671. — (2) Jahresber. f. 1865, 157; f. 1868, 672. — (3) Compt. rend. LXVIII, 263; J. pharm. [4] IX, 326; Zeitschr. Chem. 1869, 158; J. pr. Chem. CVIII, 97; Chem. Centr. 1869, 582. — (4) Jahresber. f. 1868, 186.

Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Phosphortrisulfür. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt schon in der Kälte lebhaft ein, was diesen Körper von gewöhnlichem Phosphor und Phosphorstickstoff unterscheidet. Auch entzündet er sich hierbei nicht wie die Verbindung P_2H. Aus Kupfervitriol scheidet er Phosphorkupfer aus, aber nicht Metall, wie diefs bei Phosphor und P_2H der Fall ist. Mit Kaliumchlorat zusammengerieben entsteht heftige Explosion. Da er durch concentrirte Kalilauge namentlich beim Erwärmen unter Ausgabe von Wasserstoff zersetzt wird, so unterscheidet ihn diese Reaction von dem von Flückinger (1) beschriebenen Körper. Beim Erhitzen mit frisch geglühtem Baryt entwickelte sich kein Ammoniak.

Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor.

H. Schwarz (2) empfiehlt Phosphorzink als Ausgangspunkt zur Darstellung von Phosphorwasserstoff. Zinkstaub mit amorphem Phosphor gemengt wird schwach erhitzt und nach erfolgter Vereinigung des Phosphorzinks in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas erkalten lassen. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder kochender Kalilauge entwickelt sich dann nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, nur bei Anwendung von stärkerer erwärmter Schwefelsäure entzündet sich das Gas von selbst.

Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf PCl_5, PCl_3, $SbCl_5$, $SbCl_3$ u. $SnCl_2$.

R. Mahn (3) hat einige Verbindungen bezüglich ihres Verhaltens zu Phosphorwasserstoffgas untersucht. Mahn fand die von H. Rose (4) über die Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Phosphorchlorür und -chlorid gewonnenen Resultate bestätigt. Die Umsetzung zwischen Antimonchlorid und Phosphorwasserstoffgas verlief nach der Gleichung :

$$PH_3 + 4\,SbCl_5 = 4\,SbCl_3 + PCl_5 + 3\,HCl,$$

(1) Jahresber. f. 1868, 178. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 396. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. V, 158; Zeitschr. Chem. 1869, 729. — (4) Pogg. Ann. XXIV, 307.

Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf PCl_5, PCl_3, $SbCl_5$, $SbCl_3$ u. $SnCl_2$.

doch konnte Mahn die von Rose (1) beobachtete Verbindung von Antimonchlorid mit Phosphorwasserstoff bei wiederholt angestellten Versuchen nicht erhalten. Phosphorwasserstoff erzeugte in flüssig gehaltenem Antimonchlorür einen schwarzen pulverförmigen Niederschlag, der nach der Behandlung mit Salzsäure und Wasser aus Antimon, Phosphor, Chlor und Sauerstoff bestand. Die mit diesem Körper ausgeführten Analysen führten zu keiner einfachen Formel. H. Rose (2) hatte früher angegeben, dafs Zinnchlorid sich mit Phosphorwasserstoff zu der an der Luft *rauchenden* Verbindung $3 SnCl_2 + PH_3$ vereinige. Als Mahn den hierbei erhaltenen Körper zur vollständigen Entfernung etwa anhaftenden Zinnchlorids im Wasserbade im Kohlensäurestrom erhitzte, erhielt Er eine Verbindung, die an der Luft *nicht rauchte* und der nach Seiner Analyse die Zusammensetzung $Sn_3Cl_6P_2$ zukam. Mahn giebt daher für die Einwirkung von Phorphorwasserstoff auf Zinnchlorid die folgende Umsetzungsgleichung :

$$3 SnCl_4 + 2 PH_3 = Sn_3Cl_6P_2 + 6 HCl.$$

Krystallisirte Phosphorsäure.

Wird einer Phosphorsäurelösung, deren Wassergehalt durch Bestimmung des spec. Gewichts bekannt ist, so viel Wasser durch Verdampfen entzogen, dafs die resultirende Säure genau die Zusammensetzung hat, die der Formel $H_3P\Theta_4$ entspricht, so erstarrt sie nach Lindner (3) beim Erkalten zu sehr schönen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen.

Phosphamide.

J. H. Gladstone (4) theilt in einer weiteren Untersuchung über die stickstoffhaltigen Phosphorverbindungen mit, dafs Er durch Einwirkung von Ammoniak auf Phor-

(1) Pogg. Ann. XXIV, 165. — (2) Pogg. Ann. XXIV, 159. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 310; Chem. Centr. 1869, 58; Zeitschr. Chem. 1869, 543; Dingl. pol. J. CXCIII, 258. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 15; im Ausz. J. pr. Chem. CVI, 442; Bull. soc. chim. [2] XII, 237.

Phosphamide.

phoroxychlorid zwar die von H. Schiff (1) beschriebenen Verbindungen : $PO\begin{cases}Cl\\Cl\\NH_2\end{cases}$ und $PO\begin{cases}Cl\\NH_2\\NH_2\end{cases}$ erhalten habe, dafs es Ihm aber nicht habe gelingen können, nach der Angabe Schiff's die Verbindung $PO\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$ darzustellen, eben so wenig wie es gelänge, die beiden erst erwähnten Verbindungen von dem gebildeten Salmiak zu trennen. Er fand bestätigt, dafs diese Verbindungen beim Erhitzen zersetzt werden, indem die von Gerhardt unpassend als Biphosphamid bezeichnete Verbindung PO.N zurückbleibt, für die Er den Namen Phosphonitryl vorschlägt. — Diese Angaben von Gladstone haben H. Schiff (2) veranlafst, nochmals (3) die Bedingungen hervorzuheben, unter denen Er die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid sich vollziehen liefs. Leitet man nach Ihm *vollkommen trockenes* Ammoniak zu Phosphoroxychlorid, so tritt schon von selbst starke Erwärmung ein und man mufs den Zutritt des Gases in der Art mäfsigen, dafs die Erhitzung nicht zu weit gehe. Uebrigens gelingt es in dieser Weise in der That nicht, alles Chlor zu eliminiren. Man mufs die Masse mehrmals zerstofsen, von Neuem, zuletzt unter Erwärmung mit Ammoniak behandeln und sie endlich noch einige Zeit gepulvert in einem mit Ammoniak gefüllten Gefäfse unter öfterem Umschütteln stehen lassen. Es gelingt dann aber auch, das Chlor *vollständig* in Salmiak zu verwandeln und letzterer läfst sich von dem Triamid ohne Schwierigkeiten durch Wasser trennen; denn das Amid wird weder durch kochendes Wasser, noch durch verdünnte Säuren angegriffen. Das so erhaltene Triamid zeigte sich vollkommen frei von Chlor.

(1) Jahresber. f. 1857, 98. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 609. — (3) Jahresber. f. 1857, 98.

Pyrophosphaminsäuren.

Im Anschluſs an die im Jahresber. f. 1868, S. 187 und 189 citirten Abhandlungen über die amidartigen Verbindungen der Phosphorsäuren, führt J. H. Gladstone (1) noch folgende Thatsachen an. Wird pyrophosphotriamids. Kali geglüht, so entläſst es 2 Mol. Ammoniak und der Rückstand besteht aus dem Kalisalz einer neuen Säure, der Pyrophosphonitrilsäure :

$$P_2N_3H_6K\Theta_4 - 2\,NH_3 = P_2NK\Theta_4.$$

Diese neue Kaliverbindung stellt ein durchsichtiges, in Wasser sehr schwer lösliches Glas dar, welches, mit Wasser sehr fein zerrieben, eine durch salpeters. Silberoxyd fällbare Lösung giebt. Gladstone erhielt auſser dem Silbersalz $P_2NAg\Theta_4$ noch die entsprechende Kupferverbindung. Wenn Pyrophosphotriamidsäure zu schwacher Rothgluth erhitzt wird, verliert sie bloſs 1 Aeq. Ammoniak und spaltet sich demnach nach folgender Gleichung unter Bildung von pyrophosphonitryls. Ammonium :

$$P_2N_3H_7\Theta_4 = P_2N(NH_4)\Theta_4 + NH_3.$$

Dieser Rückstand von pyrophosphonitryls. Ammonium stellt eine halbgeschmolzene graue Masse dar, unlöslich in Wasser, wird aber durch dasselbe zersetzt in saure Amide und Ammoniaksalze, namentlich aber nach der Gleichung :

$$P_2N(NH_4)\Theta_4 + 2\,H_2\Theta = P_2NH_5\Theta_6 + NH_3$$

unter Bildung von Pyrophosphaminsäure. Dabei entsteht auch eine gewisse Menge von Tetraphosphaminsäure. Gladstone bewies dann noch, daſs das aus der Tetraphosphopentazotsäure erhaltene Silbersalz der Tetraphosphotetrimidsäure : $P_4N_4H_4Ag_2\Theta_7$ durch einfache Abspaltung von NH_3 aus 1 Mol. Tetraphosphopentazotsäure entstehe, indem Er die Menge des sich bildenden Silbersalzes bestimmte.

(1) In der S. 236 citirten Abhandlung.

Phosphorsulfochlorid.

L. Henry (1) fand, dafs Schwefel sich mit Phosphorchlorür, einige Stunden auf 130° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, direct zu Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ vereinigt. Henry fand den Siedepunkt desselben zwischen 125 und 128°.

Chevrier (2) hat über einige Eigenschaften des Phosphorsulfochlorids berichtet. Er fand den Siedepunkt bei 750mm zu 124,5°; spec. Gew. 1,636 bei 20°; Dampfdichte = 5,9 (berechnet 5,85); Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie = 1,5593. Die Einwirkung des Chlors entspricht der Gleichung :

$$PSCl_3 + 6\,Cl = 2\,SCl_2 + PCl_5.$$

Metalle wirken in der Kälte nicht ein, beim Siedepunkt des Phosphorsulfochlorids nur Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorid, Schwefel und wahrscheinlich auch Phosphorquecksilber. Kalium und Natrium im geschmolzenen Zustande zersetzen es, ersteres unter explosionsartigen Erscheinungen. Es bildet sich hierbei Chlor, Phosphormetall und ein Sublimat von Schwefel. Von wasserfreien Metalloxyden wirkt nur Quecksilber- und Silberoxyd ein, indem sich Chlormetall und sulfoxyphosphorigs. Salz bildet. Concentrirte Salpetersäure greift es schon in der Kälte an und verwandelt es in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Bei Einwirkung von übermangans. Kali scheidet sich Mangansuperoxyd aus, während Chlorkalium und sulfophosphors. Kali in Lösung gehen. Essigs. Natron wird unter heftiger Reaction zersetzt, doch hat Chevrier das hierbei auftretende Product nicht näher untersucht.

Bor. Stickstoffbor.

M. Darmstadt (3) hat gefunden, dafs Stickstoffbor leicht erhalten wird, wenn 1 Theil geschmolzener, sehr

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 638. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1174; Zeitschr. Chem. 1869, 442; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 282. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 255; Bull. soc. chim. [2] XII, 348.

Stickstoffbor. fein gepulverter Borsäure mit 1½ bis 2 Theilen Harnstoff im bedeckten Porcellantiegel, zuletzt bis zum vollen Glühen, erhitzt wird. Die entstandene leichte, etwas gesinterte Masse wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, dem man einige Tropfen Salzsäure zumischt, was nach Ihm die Absetzung des Stickstoffbors erleichtert. Auch Er fand, dafs dem Stickstoffbor BN stets einige Procente unauswaschbarer Borsäure beigemengt bleiben und bestätigt, dafs es bei mäfsiger Glühhitze in trockenem Chlorgas nicht verändert wird, dafs es aber dabei die Eigenschaft, in der Kante einer Flamme zu leuchten, im höchsten Grade erhält. Bei weiterem Erhitzen in Chlorgas wird es unter Bildung von Chlorbor zersetzt. Joddampf, eben so wie Wasserstoffgas, waren ohne Wirkung.

Kohlenstoff. Immediatanalyse der Kohlenstoffarten. Berthelot (1) hat in mehreren Abhandlungen über die Immediatanalyse der Kohlenstoffarten berichtet. Berthelot begründet die Unterscheidung des Diamants, der graphitartigen und amorphen Kohle auf das verschiedene Verhalten bei der Oxydation in gelinder Wärme. Die zu untersuchende Kohle wird fein gepulvert mit dem fünffachen Gewicht gepulvertem chlors. Kali gemengt und mit rauchender Salpetersäure zu einem steifen Brei angerührt. Man überläfst darauf das Ganze einige Stunden sich selbst und erwärmt schliefslich 3 oder 4 Tage ununterbrochen auf 50 bis 60°; darauf verdünnt man mit Wasser und wascht durch Decantation aus. Diamant wird unter diesen Bedingungen nicht merklich angegriffen. Die verschiedenen Sorten von wirklichem Graphit gehen dabei in Graphitoxyde (2) über, deren Eigenschaften beträchtlich, je nach der Natur des

(1) Compt. rend. LXVIII, 183, 259, 331, 392 u. 445; Bull. soc. chim. [2] XII, 4; Instit. 1869, 57; Zeitschr. Chem. 1869, 217; Dingl. pol. J. CXCIII, 154; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 57, 77. — (2) Diesen Namen zieht Berthelot der Bezeichnung Graphitsäuren vor, da diese Verbindungen keine Salze bilden.

Immediatanalyse der Kohlenstoffarten.

angewandten Materials, variiren. Alle sind jedoch einerseits durch ihre Unlöslichkeit, anderseits dadurch characterisirt, dafs sie sich beim Erhitzen heftig und unter Entzündung zersetzen. Die amorphe Kohle wird dabei vollständig in gelblichbraune, in Wasser lösliche Humussäuren verwandelt, deren Eigenschaften ebenfalls je nach den Kohlen, aus denen sie entstanden, variiren. Gewöhnlich ist es nöthig, die Behandlung mit chlors. Kali und Salpetersäure 4, 5- oder 6mal oder häufiger zu wiederholen, wenn man die amorphe Kohle ganz in Lösung bringen oder die Graphite ganz in Graphitoxyde verwandeln will. Auf diese Weise gelingt es nicht nur nicht zu erkennen, in welche Gruppe eine fragliche Kohlenstoffsorte gehört, sondern auch in einem Gemenge Diamant, graphitartige und amorphe Kohle zu unterscheiden. Berthelot unterscheidet drei verschiedene Graphitsorten: 1) natürlichen Graphit; 2) Graphit des Gufseisens; 3) electrischen Graphit, welcher bei der Umwandlung verschiedener Kohlenstoffarten durch den electrischen Flammenbogen entsteht. Diese drei Graphite unterscheiden sich dadurch, dafs jeder ein besonderes Graphitoxyd, Hydrographitoxyd und Pyrographitoxyd bildet. Die Verbindungen, die Berthelot Hydrographitoxyd nennt, entstehen bei mehrstündigem Erhitzen der Graphitoxyde mit Jodwasserstoffsäure auf 280°, die Pyrographitoxyde werden durch vorsichtiges Erhitzen der Graphitoxyde erhalten. Bei der Untersuchung einer grofsen Anzahl von Kohlensorten der verschiedensten Entstehungsweisen kam Berthelot zu dem Resultat, dafs die folgenden Kohlen in die Gruppe der amorphen gehören: Coaks *, sogenannte metallische Kohle, welche sich beim Durchleiten von Kohlenwasserstoffen durch ein glühendes Rohr bildet, Gaskohle, Anthracit, Rufs *, Thierkohle, Kohle aus einem zu Orgueil gefallenen Meteorstein, die durch den electrischen Funken* oder durch Einwirkung von Chlor aus Sumpfgas abgeschiedene Kohle, diejenige Kohle *, welche beim Durchleiten von GCl_4 durch ein glühendes Rohr entsteht

Immediatanalyse der Kohlenstoffarten.

und endlich diejenige, die der electrische Funken aus Cyangas abscheidet. Die mit * bezeichneten enthalten Spuren von Graphit. Als ein Gemenge von amorpher Kohle mit Graphit erkannte Berthelot die folgenden Kohlensorten: Die bei Einwirkung von Phosphor auf kohlens. Natron entstandene, die durch Erhitzen von Jodäthyl in einer rothglühenden Röhre abgeschiedene und die beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff erhaltene. Entzündet man Gaskohle in Sauerstoff und löscht in Wasser ab, so hat sich eine kleine Menge Graphit gebildet, der auch überhaupt bei unvollständiger Verbrennung entsteht, weshalb Coaks und Rufs geringe Mengen davon enthalten. Berthelot unterscheidet noch eine weitere Kohlensorte, die sich beim Erhitzen von Benzol, Naphtalin u. s. w. mit zur Sättigung ungenügender Menge von Jodwasserstoffsäure bildet, und die Er Benzolkohle nennt. Sie bildet bei der Oxydation eine Verbindung, welche den Graphitoxyden nahe steht, jedoch davon verschieden ist.

Darstellung von Kohlenoxyd.

Chevrier (1) schlägt zur Bereitung von vollständig reinem Kohlenoxyd die Combination zweier bekannten Thatsachen vor. Er empfiehlt, das durch Zersetzung von Oxalsäure mittelst Schwefelsäure erhaltene Gasgemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd durch eine rothglühende, mit Kohlen gefüllte Röhre zu leiten und dann durch Kalilauge und Kalkwasser die letzten Spuren von CO_2 zu entfernen.

Kohlensulfid.

W. Stein (2) bestätigte die schon früher von Berthelot (3) entdeckte Thatsache, dafs Schwefelkohlenstoff sich in hoher Temperatur theilweise in seine Bestandtheile zerlegt, dafs aber diese Zersetzung bei Gegenwart von

(1) Compt. rend. LXIX, 138; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 608. — (2) J. pr. Chem. CVI, 316; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 512; Chem. Centr. 1869, 333; Bull. soc. chim. [2] XII, 346; Dingl. pol. J. CXCII, 495. — (3) Jahresber. f. 1868, 161.

Kohle auf ein Minimum reducirt wird. Daraus ergiebt sich, dafs bei der Darstellung des Schwefelkohlenstoffs der ganze Apparat mit Kohle gefüllt sein mufs.

Darstellung und Reinigung von Schwefelkohlenstoff.

Th. Sidot (1) studirte den Einflufs, welchen die Temperatur auf die Gewinnung an Schwefelkohlenstoff äufsert, und fand, dafs bei Anwendung von Rothglühhitze die gröfste Ausbeute erzielt werde. Auch Er constatirte die zersetzende Wirkung der Hitze auf $ЄS_2$. Zur Reinigung des rohen Products von Schwefel und dem Körper, der die Ursache des üblen Geruchs ist, empfiehlt Er, mit Quecksilber so lange zu digeriren, bis dessen metallisch glänzende Oberfläche nicht mehr getrübt wird. — Zu gleichem Zwecke empfiehlt S. Cloëz (2) den Schwefelkohlenstoff mit $^1/_2$ pC. fein gepulvertem Quecksilberchlorid 24 Stunden lang in Berührung zu lassen, die abgegossene Flüssigkeit mit 0,02 des Gewichts geruchlosem Fett zu versetzen und dann bei gelinder Wärme aus einem Wasserbade zu destilliren.

Kohlenoxysulfid.

Mehrere Forscher haben interessante Beobachtungen über Bildung von *Kohlenoxysulfid* mitgetheilt. Wird Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 110° erhitzt, so tritt nach A. Ladenburg (3) eine Umsetzung ein, die der folgenden Gleichung entspricht:

$$ЄΘN_2H_4 + ЄS_2 = ЄSNH.NH_3 + ЄΘS.$$

Gleichzeitig entsteht dabei etwas Schwefelwasserstoff. In ähnlicher Weise verlief die Reaction bei mehrstündigem Erhitzen von Oxamid mit Schwefelkohlenstoff auf 180° und schliefslich auf 200°. Es entstand dabei neben einer geringen Menge von Schwefelwasserstoff hauptsächlich Kohlenoxysulfid, Sulfocyanammo-

(1) Compt. rend. LXIX, 1303. — (2) Compt. rend. LXIX, 1356. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 273; daselbst 1869, 30, 53, 271; Zeitschr. Chem. 1869, 253, 345; Bull. soc. chim. [2] XII, 254.

Kohlenoxysulfid.

nium und Kohlenoxyd, so dafs die Reaction auf folgende Weise formulirt werden kann :

$$C_2O_2N_2H_4 + CS_2 = CSNH . NH_3 + COS + CO.$$

Als Er Acetamid mit Schwefelkohlenstoff auf 200° erhitzte, trat Umsetzung ein, doch fand erst beim Erhitzen auf 210° bedeutende Gasentwicklung statt und noch höher erhitzt (gegen 250°) explodirten die Röhren. Die gasförmigen Producte sind Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid, Kohlenoxyd, Blausäure und ein weder durch Baryt noch Kupferchlorür absorbirbares Gas; der feste Rückstand enthielt Sulfocyanammonium. Vielleicht giebt die folgende Gleichung Rechenschaft von der Reaction :

$$2\,(CH_3CONH_2) + CS_2 = CSNH . NH_3 + COS + CO + (CH_3)_2.$$

Schwefel- und Cyanwasserstoff wären dann als Zersetzungsproducte des Sulfocyanammoniums aufzufassen; statt des Aethylwasserstoffs entweicht vielleicht Wasserstoff, da im Rohr eine schwarze Materie zurückbleibt. — Ferner theilt Ladenburg mit, dafs Kohlenoxysulfid auch bein Erhitzen von Thiacetsäure auf 300° auftritt. Das Gas besteht jedoch etwa zu $^3/_4$ aus Schwefelwasserstoff und verläuft die Reaction nicht in einer durch eine Gleichung wiederzugebenden Weise. — Nach Henry E. Armstrong (1) tritt bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Schwefelsäureanhydrid in gelinder Wärme eine regelmäfsige Gasentwicklung von Kohlenoxysulfid und schwefliger Säure ein, indem Schwefel zurückbleibt. Für diese Reaction giebt Armstrong die Gleichung :

$$CS_2 + SO_3 = COS + SO_2 + S.$$

J. Dewar und A. Cranston (2) beobachteten die Bildung von Kohlenoxysulfid, als Sie Chlorschwefelsäure mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre auf

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 712. — (2) Chem. News XX, 174; Zeitschr. Chem. 1869, 734.

100° erhitzten. Die Producte sind aufser Kohlenoxysulfid Salzsäure, Schwefel und schweflige Säure. Die Umsetzung verläuft demnach im Sinne der folgenden Gleichung :

Kohlenoxysulfid.

$$CS_2 + Cl(SHO_3) = CSO + HCl + SO_2 + S.$$

Als A. W. Hofmann (1) das Kohlenoxysulfid auf ein dem Schwefelkohlenstoff analoges Verhalten zu Triäthylphosphin prüfte, überzeugte Er sich, dafs dieses Gas nicht auf Triäthylphosphin reagirt, dafs aber das von Than (2) angegebene Verfahren Kohlenoxysulfid von Schwefelkohlenstoff zu befreien, nicht ausreicht, die letzten Spuren dieses Körpers wegzunehmen. Er empfiehlt deshalb zu diesem Zwecke, das Gas durch eine lange Röhre zu leiten, in der sich mit ätherischer Lösung von Triäthylphosphin getränkte Baumwolle befindet.

Flüssiges Phosgen und Bildungsweise von Phosgengas.

A. Emmerling und B. Lengyel (3) fanden die interessante Thatsache, dafs Phosgengas sich verhältnifsmäfsig leicht schon bei 0° oder besser in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis verdichtet. Das flüssige Phosgen ist eine wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dämpfe den bekannten erstickenden Geruch des Gases in hohem Grade zeigen. In Wasser sinkt es als ölartige Tropfen zu Boden und zersetzt sich allmälig unter Entwicklung von Kohlensäurebläschen. Es siedet bei 8°,2 (corrigirt). Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ergab sich bei 0° = 1,432, bei 18°,6 = 1,392, bezogen auf Wasser von 4°. Die Dampfdichte des Phosgengases wurde zu 3,505 gefunden (berechnet 3,420). Zur Darstellung des flüssigen Phosgens benutzten Emmerling und Lengyel die von Wilm und Wisching (4) angegebene

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 74; Zeitschr. Chem. 1869, 345; Chem. Centr. 1869, 206; Bull. soc. chim. [2] XII, 255. — (2) Jahresber. f. 1867, 155. — (3) Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. VII, 101; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 546. — (4) Jahresber. f. 1868, 175.

Flüssiges Phosgen und Bildungsweise von Phosgengas.

Methode, jedoch mit der Modification, dafs Sie das Chlor im Ueberschufs sein liefsen und diesen dann wieder mittelst Antimon entfernten. Sie fanden, dafs ein an Phosgen reiches Gas bei der Oxydation des Chloroforms mittelst saurem chroms. Kali und Schwefelsäure erhalten werde und geben für diese Bildung die folgende Gleichung :

$$2\,\text{€HCl}_3 + 3\,\Theta = 2\,\text{€}\Theta\text{Cl}_2 + H_2\Theta + Cl_2.$$

Das Chlor kann zwar leicht mittelst Antimon entfernt werden, allein die beigemengte gleichzeitig gebildete Kohlensäure sowie nicht zu entfernender Chloroformdampf empfehlen es nicht zur Darstellung des flüssigen Phosgens. Beim Durchleiten von Chlor und Kohlenoxysulfid durch ein mit Porcellanstücken angefülltes, zur Rothgluth erhitztes Rohr bildet sich neben Kohlenoxyd und Chlorschwefel SCl_2 eine geringe Menge von Phosgen. Eben so beim Ueberleiten von Kohlenoxysulfid über erhitztes Kupferchlorid und kochendes Antimonchlorid. Kochendes Zinnchlorid war ohne Wirkung.

Dinitrokohlenstoff.

Durch Erhitzen von „Einfach - Chlorkohlenstoff" mit condensirter Untersalpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 110 bis 120° erhielt H. Kolbe (1) Dinitrokohlenstoff (Dinitroperchloräthylen) $\text{€}_2Cl_4(N\Theta_2)_2$, als eine dem festen Chlorkohlenstoff ähnlich krystallisirende Verbindung von ziemlich starkem Chlorpikringeruch. Der Dinitrokohlenstoff ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und heifsem Alkohol, läfst sich nicht schmelzen und zerfällt bei 140° in Untersalpetersäuregas und „Einfach-Chlorkohlenstoff".

Silicium. Künstlicher Tridymit.

G. Rose (2) hat Mittheilung gemacht über die Darstellung von Tridymit auf künstlichem Wege. Rose hatte schon früher gezeigt, dafs die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 326; Zeitschr. Chem. 1869, 430. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 388; Berl. Acad. Ber. 1869, 449; Zeitschr. Chem. 1869, 646; Chem. Centr. 1869, 920; J. pr. Chem. CVIII, 208.

Künstlicher Tridymit.

ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sei (1). Mischt man nach Ihm drei Raumtheile zerriebenen geschmolzenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil fein zerriebenem Adular in einem Biscuittiegel und setzt diesen der Hitze eines Porcellanofens aus, so erhält man eine Schmelze, die mit Salzsäure aufgeweicht einen weifsen Rückstand hinterläfst, der unter dem Mikroscop sich als Tridymit erweist. Rose fand das spec. Gewicht zu 2,311 und 2,317, während das des natürlichen von vom Rath zu 2,316, 2,312 und 2,295 gefunden wurde. Eben so konnte Er eine Tridymitbildung constatiren, als Er pulverförmige amorphe Kieselsäure, die aus kiesels. Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, mit Phosphorsalz im Feuer des Porcellanofens schmolz, und erhielt dabei, nach dem Aufweichen der Masse mit Wasser, noch gröfsere Tafeln. Beim Schmelzen von 8,4580 Grm. Kieselsäure auf 2,9164 Grm. kohlens. Natron im Platintiegel im Porcellanofen wurde ein in Salzsäure unlösliches Glas erhalten, in dem sich schwach durchscheinende, etwas graulich-weifse Kugeln porphyrartig ausgeschieden hatten, die ebenfalls aus Tridymit bestanden. Als vier Raumtheile zerriebenen Wollastonits, mit einem Raumtheil amorpher Kieselsäure gemengt, geschmolzen wurden, zeigte sich die ganze Schmelze erfüllt von verhältnifsmäfsig grofsen Tafeln von Tridymit. Der Wollastonit hatte aber dabei die Fähigkeit mit Salzsäure zu gelatiniren verloren. Aehnliche Resultate erhielt Er durch Schmelzen von Boraxglas mit Kieselsäure. Schon früher hat H. Rose (2) gezeigt, dafs gepulverter Bergkrystall, ohne sein absolutes Gewicht zu vermindern, durch einfaches Glühen sein spec. Gewicht bedeutend verringere, während das des Opals sich etwas vergröfsere. Rose bewies, dafs diese

(1) Jahresber. f. 1867, 10. — (2) Jahresber. f. 1859, 148 Anmerkung 4.

Erscheinung durch den Uebergang dieser beiden Modificationen der Kieselsäure in Tridymit veranlafst werde. Er fand, dafs der undurchsichtige Opal verschiedener Gegenden mit mikroscopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt sei, und dafs der Rückstand, der bei Behandlung mit Kalilauge zurückbleibt, sich bei der Untersuchung unter dem Mikroscop als Tridymit erweist.

Verhalten von Siliciumwasserstoff zu PCl_3, PCl_5, $SbCl_5$, $SnCl_4$, SCl_2, J, JCl und Brom.

R. Mahn (1) untersuchte die Einwirkung von Siliciumwasserstoffgas auf mehrere Körper. Bei Anwendung von Phosphorchlorür und -chlorid war kaum eine Einwirkung wahrzunehmen; es bildete sich eine geringe Menge von Siliciumchlorür. Antimonchlorid und Zinnchlorid wurden in Chlorüre verwandelt, gleichzeitig entstand Siliciumchlorid. Schwefelbichlorid wurde weder in der Kälte, noch in der Wärme zersetzt. Siliciumwasserstoffgas zu Jod geleitet zeigte bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Einwirkung. Vollständige Zersetzung des Gases fand jedoch beim Erwärmen statt, als die sich bildenden Joddämpfe mit dem Gase zusammentrafen. Es entstand neben Jodwasserstoff dasselbe Product, das von Wöhler und Buff (2) zuerst erhalten und von Friedel (3) als ein Gemisch von Siliciumhydrojodid $SiHJ_3$ und Siliciumjodid SiJ_4 erkannt wurde. Jodmonochlorür wurde kaum angegriffen. Wird Siliciumwasserstoffgas zu Brom geleitet, so bildet sich sofort eine feste Verbindung, die mit einer geringen Menge einer Flüssigkeit durchtränkt ist, die Mahn für Siliciumbromid hält. Für die feste Verbindung giebt Er die Formel Si_2HBr_5. Sie stellt eine farblose, bei 89° schmelzende, beim Erstarren in schönen langen Nadeln krystallisirende und bei 230° (bei Ausschlufs der Luft unverändert) destillirende Substanz dar, die an der Luft raucht.

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. und Naturw. V, 163. — (2) Jahresber. f. 1868, 210. — (3) Jahresber. f. 1857, 169.

Siliciumhexajodid und Derivate (Siliciumoxalsäure und Siliciumhexäthyl).

Erhitzt man Siliciumtetrajodid SiJ_4 mit fein zertheiltem trockenem Silber (1) auf 290 bis 300°, so wird nach C. Friedel und A. Ladenburg (2) das Jod theilweise eliminirt, indem aus einem Molecul Siliciumtetrajodid 1 Atom Jod austritt und je zwei dieser Reste sich zu der Verbindung Si_2J_6 vereinigen :

$$2\,SiJ_4 + 2\,Ag = Si_2J_6 + 2\,AgJ.$$

Das so erhaltene Product wird zur Entfernung von unzersetztem Siliciumtetrajodid mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff behandelt, mit solchem abgewaschen, und dann in einer gröfseren Menge von Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst. Beim Erkalten werden so schöne farblose Krystalle, hexagonale Prismen oder Rhomboëder der Verbindung Si_2J_6 erhalten. Kalilauge entwickelt daraus Wasserstoff, entsprechend der Gleichung :

$$Si_2J_6 + 4\,H_2\Theta = 2\,Si\Theta_2 + 6\,HJ + 2\,H.$$

Dieses Hexajodid läfst sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum destilliren. Es zersetzt sich dabei unter theilweiser Sublimation hauptsächlich in Tetrajodid unter Zurücklassung einer orangerothen, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Siliciumtetrachlorid unlöslichen Verbindung. Dieser Rückstand entspricht annähernd der Formel SiJ_2, wird durch Wasser in eine weifse oder grauliche Masse verwandelt und entwickelt mit Aetzkali viel Wasserstoff. Im Vacuum schmilzt das Hexajodid bei circa 250° C. unter theilweiser Zersetzung. In Schwefelkohlenstoff ist es weniger löslich, als das Tetrajodid, indem 1 Theil Schwefelkohlenstoff 0,26 Th. des Hexajodids und 2,2 Theil des Tetrajodids zu lösen vermag. Mit Eiswasser verwandelt sich dieses Siliciumhexajodid ohne Was-

(1) Erhalten durch Zersetzen von gefälltem Chlorsilber mit Zink und Salzsäure und Trocknen bei 150°. — (2) Compt. rend. LXVIII, 920; Bull. soc. chim. [2] XII, 92; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 289; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 161 u. 189.

Siliciumhexajodid und Derivate (Siliciumoxalsäure und Siliciumhexäthyl).

serstoffentwicklung in eine weifse Masse, der nach dem Trocknen bei 100° die Formel $Si_2H_2\Theta_4$ zukommt. Der Bildung dieser Säure scheint die Bildung der Verbindung $Si_2(\Theta H)_6$ vorherzugehen, die dann unter Abgabe von 2 Mol. Wasser in die Säure übergeht, die Friedel und Ladenburg mit der Oxalsäure vergleichen :

$$Si_2H_2\Theta_4 \qquad \Theta_2H_2\Theta_4.$$

Friedel und Ladenburg geben ihr daher den Namen *Siliciumoxalsäure*. Die schwächsten Basen zersetzen diese Siliciumoxalsäure unter Entwicklung von Wasserstoff. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Wasserstoffabgabe und bleibt Kieselsäure zurück.

C. Friedel und A. Ladenburg haben auch die Einwirkung von Zinkäthyl auf das oben beschriebene Disiliciumhexajodid untersucht und fanden, dafs nach der Gleichung :

$$Si_2J_6 + 3\,Zn(\Theta_2H_5)_2 = Si_2(\Theta_2H_5)_6 + 3\,ZnCl_2$$

eine Umsetzung eintritt. Sie erhielten so die Verbindung $Si_2(\Theta_2H_5)_6$ als eine zwischen 250 und 253° destillirende Flüssigkeit, welche dem Siliciumäthyl $Si(\Theta_2H_5)_4$ ähnlich, aber schwächer riecht und mit Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure brennt. Bei 300° liefert das *Siliciumhexäthyl* in Berührung mit Luft eine in concentrirter Schwefelsäure lösliche Verbindung, der nach Friedel und Ladenburg's Vermuthung die Formel $Si_2\Theta(\Theta_2H_5)_6$ zukommt.

Siliciumjodbromid $SiBr_3J$ und Siliciumhexachlorid Si_2Cl_6.

C. Friedel (1) erhielt durch Zersetzen einer Lösung von Siliciumtetrajodid in Schwefelkohlenstoff mit der passenden Menge von Brom ein Siliciumjodbromid von der Zusammensetzung $SiBr_3J$. Nachdem durch Schütteln mit Quecksilber das ausgeschiedene Jod entfernt und der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, erhielt Er durch fractionirte Destillation neben Siliciumbromid die Verbindung

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 60.

$SiBr_3J$ als eine bei 200° siedende Flüssigkeit. In ähnlicher Weise verwandelte Er (1) das Disiliciumhexajodid mittelst Quecksilberchlorid in das entsprechende Hexachlorid Si_2Cl_6. Dieses Hexachlorid erhielt Er als eine zwischen 144 und 148° übergehende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei — 1° krystallinisch erstarrte. Wasser zersetzt es, und giebt eine Verbindung, welche grofsentheils gelöst bleibt und durch Ammoniak im Ueberschufs als flockige Masse unter Abgabe von Wasserstoff gefällt wird. Die Wasserstoffabgabe durch Kalilauge entspricht 2 H für Si_2Cl_6.

Metalle. Allgemeines. Krystallisirte Metalloxyde.

Sidot (2) theilte Beobachtungen über die Krystallisation einiger Metalloxyde mit. Durch zweistündiges Erhitzen von Eisenoxyd oder Colcothar erhielt Er bei sehr hoher Temperatur eine dem Ansehen nach geschmolzene, stark magnetische, metallisch aussehende und in Octaëdern krystallisirte Masse, identisch mit dem natürlichen Magneteisen. War die Temperatur nicht sehr hoch, oder wurde nur kürzere Zeit erhitzt, so wurde ein magnetisches Oxyd erhalten, welches sich als eine stark zusammengesinterte, aber nicht geschmolzene Masse darstellte.— Beim Erhitzen von Manganoxyd oder besser von Manganhyperoxyd wurde ein dem Ansehen nach geschmolzenes und in Octaëdern krystallisirtes, mit dem Magneteisen isomorphes Oxyd erhalten. Krystallisirte Oxyde des Cadmiums, Zinks und Chroms entstehen beim Ueberleiten von Sauerstoff über die erhitzten Oxyde. Das Cadmiumoxyd bildet so dargestellt Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen und tief roth gefärbt sind, das Zinkoxyd hexagonale Prismen und das Chromoxyd ziemlich grofse, schön grüne, durchsichtige hexagonale Blätter.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 747. — (2) Compt. rend. LXIX, 201; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 606.

Versuche über die bei der Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoff erforderliche Temperaturen.

W. Müller (1) ermittelte die bei der Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff erforderlichen Temperaturen, sowie die Verschiedenheiten derselben bei verschiedenen Modificationen des Oxyds. Die Versuche wurden in einem Sandbade vorgenommen, in dem sich neben der Röhre, welche das Oxyd enthielt, ein bis 360° getheiltes Thermometer befand. Die Röhre selbst war rechtwinkelig gebogen, am einen Ende geschlossen, während das andere offene Ende in ein Gefäfs mit Wasser oder Quecksilber tauchte. Durch dieses offene Ende wurde das Rohr mit Wasserstoff gefüllt. Die beginnende Reaction zeigte sich in einem Aufsteigen des Wassers in dem offenen Schenkel. Müller bestimmte die Reductionstemperatur für Oxyde von Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Quecksilber, Silber, Gold und Platin. In ähnlicher Weise untersuchte Müller auch Chloride von Gold, Platin, Silber, Blei, sowie Schwefelgold und Schwefelplatin.

Kalium. Zersetzung von Chlorkalium und Chlornatrium durch Eisen bei Gegenwart von feuchter Luft.

E. Chevreul (2) theilte Seine theoretischen Ansichten in Bezug auf die Zersetzung mit, welche Chlorkalium und Chlornatrium durch Eisen bei Gegenwart von feuchter Luft erleidet.

Selenkalium.

Wöhler und Dean haben früher (3) zur Darstellung von *Selenkalium* empfohlen, die mit Kohle versetzte Lösung von selenigs. Kali einzudampfen und zu glühen. Dabei entsteht nach B. Rathke (4) fast gar kein Einfach-Selenkalium, insofern die von der Kohle hartnäckig zurückgehaltene Feuchtigkeit die Veranlassung zu Oxydation und Bildung von Mehrfach-Selenkalium ist.

Natrium. Einwirkung von Chlor auf Natrium.

Nach J. A. Wanklyn (5) wirkt Chlor auf Natrium, wenn es eben anfängt zu schmelzen, nicht ein.

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 51; Zeitschr. Chem. 1869, 507. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1234. — (3) Jahresber. f. 1855, 596. — (4) In der Seite 209 angeführten Abhandlung. — (5) Chem. News XX, 271.

Einwirkung von Natrium auf Salpetersäure.

Th. Bloxam (1) machte die Beobachtung, dafs Natrium auf Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,36 geworfen eine Entwicklung von Wasserstoff veranlafst, bei der sich der Wasserstoff an der Luft mit Leichtigkeit von selbst entzündet, dafs aber diese Selbstentzündung des Wasserstoffs bei Verdünnung der Salpetersäure bis zum spec. Gewicht 1,056 verschwindet. Die Temperatur der Salpetersäure betrug 18°,8.

Saures pyrophosphors. Natron.

K. J. Bayer (2) stellte saures pyrophosphors. Natron der Formel $NaO, HO, PO_5 + 6$ aq. entsprechend dar. Zu seiner Darstellung löste Er das aus essigs. Lösung des $2 NaO, PO_5 + 10$ aq. durch Weingeist gefällte und etwas ausgewaschene pulverförmige Salz in Wasser und dampfte zur Krystallisation ein. Ein geringer Rückhalt an essigs. Salz scheint die Krystallisation sehr zu begünstigen. Er erhielt es so in grofsen durchsichtigen, abgeplatteten hexagonalen Prismen.

Lithium. Kohlens. Lithion aus Lepidolith.

M. Mierzinski (3) stellte kohlens. Lithion aus Lepidolith in folgender Weise dar. 25 Pfund gepulverter Lepidolith werden mit 30 Pfund englischer Schwefelsäure 24 Stunden digerirt, dann in einem Tiegel so lange erhitzt, bis alle überschüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist. Die zurückbleibende Masse wird mit heifsem Wasser ausgezogen, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die schwefels. Salze des Eisens, Mangans und der Thonerde werden durch kohlens. Ammoniak entfernt. Die Schwefelsäure des hiervon erhaltenen Filtrats wird durch Chlorbaryum ausgefällt und darauf die Flüssigkeit, die nur noch Chlorlithium und Chlorkalium enthält, zur Trockne verdampft und ersteres mit Alkohol ausgezogen. Die syrupartige Lithiumlösung, die nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibt, wird mit kohlens. Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen.

(1) Chem. News XX, 11. — (2) J. pr. Chem. CVI, 502. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 349; Bull. soc. chim. [2] XII, 349.

Baryum. Darstellung von chlors. Baryt.

M o r i t z B r a n d a u (1) beschreibt eine leichte Darstellung von chlors. Baryt. Käufliche krystallisirte schwefels. Thonerde [$Al_2(S\Theta_4)_3$, 18 $H_2\Theta$], Schwefelsäure und chlors. Kali werden im Verhältnifs von 1 : 1 : 2 Mol. mit so viel Wasser, dafs das Gemenge einen dünnen Brei bildet, etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt, wobei die folgende Umsetzung stattfindet :

$$[Al_2(S\Theta_4)_3] + SH_2\Theta_4 + (ClK\Theta_3)_2 = [Al_2(S\Theta_4)_2, SK_2\Theta_4] + (ClH\Theta_3)_2.$$

Die *völlig erkaltete* Masse wird mit ihrem mehrfachen Volum Alkohol vermischt, filtrirt und die rückständige Krystallmasse von Alaun mit Alkohol von 50 pC. nachgewaschen. Beim Neutralisiren des Filtrats mit Barythydrat geht chlors. Baryt in Lösung, während schwefels. Baryt und etwas Thonerde sich ausscheidet, die man nach dem Verdampfen des gröfsten Theils des Alkohols durch Filtration trennt. Dieses Filtrat stellt nun eine reine Lösung von chlors. Baryt dar, welches beim Verdampfen leicht auskrystallisirt. Bedingung des leichten Gelingens des Versuchs ist : ein kleiner Ueberschufs von schwefels. Thonerde und Schwefelsäure und völliges Erkaltenlassen vor Zusatz des Alkohols, um einestheils das Kali vollständig zu binden, anderntheils eine Einwirkung der Chlorsäure auf den Alkohol zu verhüten.

Strontium. Darstellung von Strontium.

Gröfsere Mengen von *Strontium* stellt B e n n o F r a n z (2) nicht auf electrischem Wege dar, sondern mittelst Erhitzens von Strontiumamalgam in einem Strome von gut getrocknetem Wasserstoff. F r a n z verwendet dabei einen eisernen R o s e'schen Reductionstiegel. Das Strontium findet sich schliefslich geschmolzen als Kuchen vor, der sich leicht aus dem Tiegel entfernen läfst. Hat man das Metall bei

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 361; Dingl. pol. J. CXCIV, 451. — (2) J. pr. Chem. CVII, 253; Dingl. pol. J. CXCIV, 520.

zu niederer Temperatur zu kurze Zeit dem Feuer ausgesetzt, so resultirt ein Strontium, das noch Spuren von Quecksilber enthält. Zur Darstellung des Strontiumamalgams wird Natriumamalgam mit gesättigter Chlorstrontiumlösung bis 90° erhitzt, dieses mehrmals wiederholt und das mit Wasser gut abgewaschene Amalgam rasch und sehr vollständig zwischen Fliefspapier getrocknet. So ist das Strontiumamalgam an der Luft bei weitem unbeständiger als das Amalgam des Baryums und Natriums. Zum benöthigten Natriumamalgam nehme man auf 1 Kilogrm. Quecksilber nicht mehr als höchstens 250 Grm. Natrium, da ein Ueberschufs nach Franz's vielseitiger Erfahrung zwecklos ist, weil er einfach unter lebhafter Feuererscheinung in der Chlorstrontiumlösung verbrennt. Was das Strontium selbst anbelangt, so resultirt dasselbe als ein schwach gelbliches, dem Baryum ähnliches Metall, das sich ziemlich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen läfst. Es oxydirt sich unter starker Erwärmung heftig an der Luft und verbrennt mit Funkensprühen. Es schmilzt bei mäfsiger Rothgluth und ist selbst bei heller Rothgluth noch nicht flüchtig. Das spec. Gewicht desselben ist 2,4.

Darstellung von Strontium.

Calcium. Schwefels. Kalk Kali.

H. Struve (1) beobachtete, dafs das von J. A. Phillips (2) entdeckte und von H. Rose (3) durch Vermischen der Lösungen von schwefels. Kali und schwefels. Kalk erhaltene schwefels. Kalk-Kali : $KO, SO_3 + CaO, SO_3 + HO$ sich auch bei Behandlung von schwefels. Kalk mit salpeters. Kali, Chlorkalium und Jodkalium unter doppelter Zersetzung bildet.

Künstlicher Anhydrit.

Durch Abdampfen einer Lösung von gebranntem Gyps in Schwefelsäure (Siedepunkt 338°) erhielt H. Struve (4) Krystalle von Anhydrit, deren spec. Gewicht Er bei 12° = 3,028 fand.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 323; Bull. soc. chim. [2] XII, 348. — (2) Jahresber. f. 1850, 298. — (3) Jahresber. f. 1854, 292. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 324; Bull. soc. chim. [2] XII, 349.

Beryllium. Atomgewicht des Berylliums.

G. Klatzo (1) hat gelegentlich der Analyse der schwefels. Beryllerde eine Bestimmung des Atomgewichts des Berylliums vorgenommen. Er analysirte zwei Salze, das gewöhnliche, in Quadratoctaëdern krystallisirende $BeSO_4$, $4 H_2O$, dargestellt durch Auflösen des kohlens. Salzes in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser, und ein anderes, dem Klatzo die Formel $BeSO_4$, H_2O, 6 aq. giebt und das in grofsen monoklinischen Prismen aus stark saurer Lösung bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure bei 18 bis 25° erhalten wurde. Aus zwei Analysen des ersteren und drei des letzteren, wobei der Gehalt an Schwefelsäure, Beryllerde und Wasser ermittelt wurde, bestimmt sich das Atomgewicht der Beryllerde BeO zu 25,227 und des Berylliums zu 9,227.

Ceritmetalle. Ceritbasen, Trennung und Eigenschaften einiger Salze.

H. Zschiesche (2) unterwarf die Ceritbasen einer eingehenderen Untersuchung. Die Aufschliefsung des Cerits geschah nach der von Marignac (3) angegebenen Methode mittelst Schwefelsäure. Die Sulfate wurden dann in kleinen Portionen in Eiswasser eingetragen und in die so erhaltene gesättigte Lösung wurde, nachdem sie filtrirt war, ein anhaltender Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, um Wismuth, Kupfer u. s. w. zu entfernen. Nach erfolgter Fällung wurde die filtrirte Lösung im Wasserbade erhitzt. Es schieden sich die Sulfate so reichlich aus, dafs die ganze Masse erstarrte. Die Mutterlauge wurde durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernt und nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure durch Oxalsäure gefällt. Bei Versuchen zur Ueberführung des Ceroxyduls in Oxyduloxyd constatirte Zschiesche, dafs Kochen mit starker Salpetersäure gar nicht, starkes Glühen der mit kohlens. Natron vermischten Sulfate, sowie Glühen mit salpeters.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 523 aus einer Dissertation; Bull. soc. chim. [2] XII, 131. — (2) J. pr. Chem. CVII, 65. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 397.

Ammoniak, oder Glühen bei Gegenwart von Magnesia nicht vollständig den gewünschten Erfolg hatten, dafs sich aber die von Gibbs (1) angegebene Methode zur Entdeckung des Cers mittelst Bleisuperoxyd und Salpetersäure hierzu mit Vortheil verwenden lasse. Beim Kochen damit tritt nämlich Oxydation des Ceroxyduls und in Folge dessen Gelbfärbung ein. Es übertrifft diese Reaction an Feinheit die vortreffliche Löthrohrprobe bei Weitem. Bei dieser Behandlung der Sulfate mit Mennige und Salpetersäure scheidet sich das Blei als schwefels. Bleioxyd aus, während eine gewisse Menge von salpeters. Bleioxyd, Lanthan und Didym als Nitrate und das Cer als salpeters. Ceroxyduloxyd in Lösung geht. Das Blei wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure möglichst entfernt, die von dem schwefels. Bleioxyd abgegossene Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedampft und unter Umrühren in viel Wasser eingegossen. Es scheidet sich der gröfste Theil des Cers als basisch-salpeters. Salz aus, und nur eine kleinere Menge bleibt nebst Didym- und Lanthannitrat in Lösung. Das gefällte Cersalz diente, nachdem es aufserordentlich ausgewaschen war, zur Darstellung reiner Cersalze, zu welchem Zwecke es in der Platinschale mit überschüssiger Schwefelsäure heftig geglüht wurde. Es blieb Ceroxydulsulfat zurück, welches in kaltem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt und krystallisirt wurde. Die vom gröfsten Theil des Cers befreiten anderen Nitrate wurden nun eingedampft, um die überschüssige Säure zu entfernen, in Wasser gelöst, mit Oxalsäure gefällt, ausgewaschen und geglüht. Die so erhaltenen an Cer armen Oxyde liefern dann mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 : 100 nach Mosander) behandelt unter Hinterlassung von Ceroxyduloxyd (was aber selbst bei anhaltendster Behandlung nie didymfrei wird) reines Didym- und

Ceritbasen, Trennung und Eigenschaften einiger Salze.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 352.

Ceritbasen, Trennung und Eigenschaften einiger Salze.

Lanthannitrat, das mit Schwefelwasserstoff entbleit der Trennung unterworfen wurde. Die Trennung von Lanthan und Didym wurde unter fortdauernder Beobachtung vor dem Spectroscop mittelst Oxalsäure ausgeführt. Zschiesche nahm das Oxyd für reines Didym, welches als Oxalat aus einer stark salpeters. cerfreien Didym und Lanthan enthaltenden Lösung zuerst fiel. Dieser Niederschlag wurde geglüht, in Salpetersäure gelöst, wieder partiell gefällt, und diese Operation circa 20 Mal wiederholt. Das zuerst Niederfallende der letzten Operation diente zur Darstellung der Salze für die Analyse. Das bei diesen Operationen zuletzt Niederfallende wurde so lange wiederholt mit unzureichender Menge von Oxalsäure behandelt, bis selbst in concentrirter Lösung nicht die Spur mehr der Gladstone'schen Absorptionslinien des Didyms im Spectralapparate zu sehen war. Es wurden so reine Cersalze, reine Lanthansalze und ein cerfreies Didym erhalten, allerdings mit großen Verlusten, aber bei dem Mangel einer scharfen Reaction auf Lanthan bleibt es dahingestellt, ob die von Zschiesche für reine Didymsalze genommenen Verbindungen vollständig von Lanthan frei gewesen sind.

Lanthanoxyd, dargestellt durch heftiges Glühen des Oxalats, stellt ein blaßröthliches (lachsfarbenes) Pulver dar, das an der Luft leicht Kohlensäure anzieht und in Folge dessen zu blendend weißem Lanthancarbonat wird. — *Lanthansuperoxyd* entsteht weder bei hoher noch bei niederer Temperatur durch Ueberleiten von Sauerstoff über Lanthanoxyd, eben so wenig machte sich beim Ueberleiten von Wasserstoff eine Gewichtsabnahme oder Wasserbildung bemerklich. Hermann (1) will durch Glühen von Lanthansuperoxyd von der sehr unwahrscheinlichen Formel (2) $La_{62}O_{63}$ erhalten haben. — Das aus Wasser kry-

(1) Jahresber. f. 1861, 192. — (2) Es würde dieſs ein Mehr von Sauerstoff über den Gehalt des Oxyds von 0,24 pC. ausmachen.

Ceritbasen, Trennung und Eigenschaften einiger Salze.

stallisirte *Lanthanchlorid* verändert sich nach Zschiesche selbst bei 14tägigem Liegen an feuchter Luft durchaus nicht und enthält 5 Mol. Krystallwasser, während Hermann (1) angiebt, dasselbe sei zerfliefslich und enthalte 4 Mol. aq. — Nach Hermann (2) entsteht beim Glühen von Didymoxalat an der Luft *Didymhyperoxyd* $Di_{32}O_{33}$. Zschiesche bezweifelt diese Formel, um so mehr, als durch starkes Glühen hellaschgraues Didymoxyd entsteht und reines Superoxyd auf diesem Wege nicht erhalten werden kann. — Aus Seinen Analysen berechnet Zschiesche für das aus Wasser in der Wärme krystallisirte *schwefels. Didymoxyd* einen Wassergehalt von 3 Mol., während Hermann, Marignac (3) und Rammelsberg (4) angeben, dafs es $^{8}/_{3}$ Mol. enthalte, entsprechend der Formel $(DiO, SO_3)_3 + 8 HO$. Aus eben diesen Analysen berechnete Er auch das *Aequivalent des Didymoxyds.* Er erhielt die folgenden Zahlen : 54,585 ; 54,72 ; 55,34 ; 55,928 ; 56,08 und hält die höchsten für die richtigeren.

Nach Hermann krystallisirt eine wässerige Lösung von *Chlordidym* in körnigen Massen, denen die Zusammensetzung $DiCl + 4 HO$ zukommt. Zschiesche erhielt schöne einzelne Krystalle, welche dem monoklinen System angehörten und über Schwefelsäure getrocknet der Zusammensetzung $DiCl + 5 HO$ entsprachen. — Das *salpeter. Didymoxyd* krystallisirte mit 4 Mol. Wasser. — Wird *Ceroxyduloxyd* mit Schwefelsäure übergossen, so erhält man eine Verbindung, welche sich mit dunkelpomeranzenrother Farbe in Wasser löst. Beim Abdampfen oder Verdunsten schiefsen aus dieser Lösung zuerst rothe hexagonale Krystalle aus, später folgt ein gelbes Salz. Beide Salze

(1) Jahresber. f. 1861, 193. Marignac gab ebenfalls an, dafs dasselbe zerfliefslich sei. Seine damals mitgetheilten Analysen stimmen sehr genau mit der Zusammensetzung $LaCl + 4^{1}/_{2}$ HO überein. Vgl. Jahresber. f. 1855, 348. — (2) Jahresber. f. 1861, 195. — (3) Jahresber. f. 1853, 345. — (4) Jahresber. f. 1861, 198.

Ceritbasen, Trennung und Eigenschaften einiger Salze.

wurden von Rammelsberg (1) und von Hermann (2) untersucht. Diese beiden Forscher geben für die zwei Salze verschiedene Formeln und zwar :

Rothes Salz :	Gelbes Salz :
Rammelsberg :	
$3(CeO, SO_3) + Ce_2O_3, 3SO_3 + 18HO$;	$CeO, SO_3 + Ce_2O_3, SO_3 + 8HO$.
Hermann :	
$2(2CeO, 3SO_3) + Ce_2O_3, 3SO_3 + 27HO$;	$2(2CeO, 3SO_3) + 3(Ce_2O_3, SO_3) + 42HO$.

Nach Zschiesche entspricht das rothe Salz der Zusammensetzung $5CeO, 6SO_3 + Ce_2O_3, 3SO_3 + 27HO$ oder vielleicht $5(CeO, SO_3) + 2(CeO_2, 2SO_3) + 27HO$ und ist das gelbe Salz ein variables Gemenge des rothen mit Oxydulsalz, letzteres entstanden durch reducirende Einflüsse. — Zschiesche erhielt beim Vermischen von salpeters. Ceroxyduloxyd mit Nickelnitrat zwei Salze, ein gelbgrünes und ein blaugrünes. Holzmann beschrieb früher ein auf gleiche Weise dargestelltes grünes Salz, dem Er die Formel $2NiO, CeO, 3NO_5 + Ce_2O_3, 3NO_5 + NiO, HO + 24HO$ beilegte, und eine andere in braunen Krystallen sich ausscheidende Verbindung. Zschiesche zieht aus einer Vergleichung der Analysen den Schlufs, dafs die Zusammensetzung dieses grünen Salzes nicht der oben gegebenen complicirten Formel entspreche, sondern vielmehr in der Formel $CeO, NO_5 + NiO, NO_5 + 8HO$ ihren Ausdruck finde. Die von Zschiesche selbst dargestellten beiden Doppelsalze zeigten sich frei von Ceroxyduloxyd (3) und entsprechen ebenfalls der Zusammensetzung $CeO, NO_5 + NiO, NO_5 + 8HO$. Beim Vermischen von Kobalt- und Manganoxydulnitrat mit salpeters.

(1) Jahresber. f. 1859, 136. — (2) Jahresber. f. 1864, 194. — (3) Beim Vermischen der Lösungen von Nickelnitrat mit salpeters. Ceroxyduloxyd tritt eine Ausscheidung eines dunkelen Pulvers ein. Ob dieser Niederschlag Nickelsuperoxyd ist, läfst Zschiesche dahingestellt.

Ceroxyduloxyd trat ebenfalls eine Reduction des Ceroxyduloxyds zu Oxydul ein und wurden so nur Doppelsalze der betreffenden Metalle mit Ceroxydulnitrat erhalten. Die Zusammensetzung des Mangansalzes entsprach der Formel $MnO, NO_5 + CeO, NO_5 + 8 HO$. Versuche, das entsprechende Eisensalz darzustellen, führten zu keinem Resultat. Auch die von Holzmann (1) dargestellten Doppelsalze von Zink- und Magnesianitrat mit Ceroxyduloxydnitrat, für welche dieser die Formeln $2 MgO, CeO, 3 NO_5 + Ce_2O_3, 3 NO_5 + 16 HO$ und $2 ZnO, CeO, 3 NO_5 + Ce_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO$ giebt, untersuchte Zschiesche, doch sind die von Ihm gewonnenen Resultate mehr theoretischer Natur.

Ceritbasen, Trennung und Eigenschaften einiger Salze.

H. C. Sorby (2) glaubte in den Jargonen von Ceylon ein neues Element gefunden zu haben, das Er Jargonium nannte. Diese Annahme stützte Er hauptsächlich auf das Absorptionsspectrum der Jargone, doch fand (3) Er selbst später, daſs dieses Spectrum durch eine sehr kleine Beimengung von Uran veranlaſst werde. Da somit die Nichtexistenz des Jargoniums erwiesen wurde, so begnügen wir uns auf die Literatur zu verweisen und bemerken, daſs auch Dav. Forbes (4) über diesen Gegenstand eine Untersuchung veröffentlicht hat.

Jargonium.

F. Muck (5) erörterte die Bedingungen, unter welchen das wasserhaltige fleischrothe Schwefelmangan, wie man es durch Fällen einer Manganoxydullösung mit Schwefelammonium erhält, in die grüne Schwefelmanganverbindung übergeht.

Mangan. Schwefelmangan, grünes.

(1) Jahresber. f. 1858, 133. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 511; Chem. News XIX, 121, 205; daselbst XX, 7; Pogg. Ann. CXXXVIII, 58; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 125; Zeitschr. Chem. 1869, 221; Bull. soc. chim. [2] XII, 36, 283. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 197; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 146. — (4) Chem. News XIX, 277; Zeitschr. Chem. 1869, 422. — (5) Zeitschr. Chem. 1869, 580 und 640.

Mangans. Baryt.

Versetzt man, nach W. Lindner (1), eine Barytlösung mit Kaliumpermanganat und hierauf mit Jodkalium, so erhält man einen schönen grünen Niederschlag von mangans. Baryt.

Eisen. Eigenschaften des galvanisch niedergeschlagenen Eisens und Aufnahme desselben von Gasen.

R. Lenz (2) untersuchte einige Eigenschaften des auf galvanischem Wege niedergeschlagenen Eisens. Das Eisen wurde aus einer mit schwefelsaurer Magnesia gemischten Eisenvitriollösung durch schwache Ströme auf einer Kupferplatte niedergeschlagen und gleichzeitig gebildete Säure durch kohlens. Magnesia neutralisirt. Das so erhaltene Eisen zeigt ein schönes feinkörniges Gefüge, an welchem sich unter dem Mikroscope keine Krystallisation zeigt. Die Farbe ist ein helles Grau. Auffallend ist die grofse Härte, welche zu etwa 5,5 (3) gefunden wurde. Es ist sehr brüchig und lassen sich dünne Stücke zwischen den Fingern zerreiben, es verliert jedoch diese Brüchigkeit beim Glühen über Kohlenfeuer und wird dadurch sehr zähe. Auch seine Härte nimmt dabei ab und wird zu 4,5. Beim Ausglühen im Vacuum oder in einer von Sauerstoff freien Atmosphäre wird es fast so weifs wie das zu Gefäfsen bearbeitete Platin. Das ausgeglühte Eisen rostet sehr schnell, sowohl an der Luft, als in ausgekochtem Wasser. Das geglühte und ungeglühte Eisen verhalten sich auch electrisch wesentlich verschieden. Lenz bildete ein galvanisches Element aus Aetzkalilösung und zwei Eisenplatten, von denen die eine geglüht, die andere ungeglüht war. Aufserdem dienten noch zur Vergleichung Kupfer- und Zinkplatten. Die angestellten Versuche ergaben, dafs das ungeglühte Eisen dem Kupfer näher steht, als das geglühte, und dafs bei Anwendung von Aetzkalilösung die electromotorische Kraft eines Elements aus geglühtem und ungeglühtem Eisen annähernd 20 Mal kleiner, als die von Kupfer und Zink

(1) In der Seite 217 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. CVIII, 438. — (3) Härtescala von Mohs.

in einer ebensolchen Lösung ist. Lenz fand, dafs das galvanisch niedergeschlagene Eisen die Fähigkeit besitzt Gase zu verdichten, die es in Glühhitze entläfst. Die beim Ausglühen erhaltenen Gase bestanden aus Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf. Bezüglich der Kohlensäure ist Lenz der Ansicht, dafs diese aus der kohlensäurehaltigen Reductionsflüssigkeit stamme, in welcher zur Neutralisation der Schwefelsäure kohlens. Magnesia angewendet wurde. Eben so erklärt Er auch das Auftreten des Stickstoffs dahin, dafs dieser in der Flüssigkeit gelöst gewesen sei, die der Luft dargeboten war. Das Kohlenoxyd, sowie der Wasserdampf entstehen nach Lenz durch eine Desoxydation der Kohlensäure in Berührung mit rothglühendem Eisen und darauffolgende Desoxydation des Eisenoxyds durch Wasserstoff. Das Volumen der vom Eisen absorbirten Gase schwankt in sehr weiten Grenzen, doch ist das Eisen befähigt, zuweilen sehr bedeutende Mengen von Gas aufzunehmen, bei den von Lenz angestellten Versuchen bis 185 eigene Volumina. Die Absorption der Gase findet vorzüglich in den ersten sich bildenden Schichten des Eisens statt. Lenz fand, dafs ausgeglühtes galvanisch reducirtes Eisen im Wasser sich oxydirt, zum Theil wenigstens auf Kosten des Sauerstoffs desselben, indem es das Wasser zerlegt und den freiwerdenden Wasserstoff ganz oder theilweise absorbirt.

Eigenschaften des galvanisch niedergeschlagenen Eisens und Aufnahme desselben von Gasen.

W. Crookes (1) beobachtete krystallisirtes Eisen bei der Stahlbereitung nach dem Heatonprocefs. Nachdem die heftige Reaction zwischen dem geschmolzenen Eisen und dem Natronsalpeter stattgefunden hatte, wurde der untere Theil des Apparats, der sogenannte Convertor, entfernt und dessen Inhalt ausgeschüttet. Dieser zeigte sich als eine schwammige metallische Masse von kleinen würfelförmigen Eisenkrystallen, von denen einzelne mit scharfen Kanten ausgebildet waren.

Krystallisirtes Eisen.

(1) Chem. News XIX, 186; Zeitschr. Chem. 1869, 411.

Krystallisirtes Eisen.

K. J. Bayer (1) analysirte eine Zinkeisenlegirung von folgender Zusammensetzung :

Zink	83,66 pC.
Eisen	13,00 „
Blei	2,70 „
Zinn	0,06 „
Unlöslicher Rückstand	0,20 „
	99,62 pC.

Diese Legirung enthielt noch Spuren von Cadmium; sie war stark metallisch glänzend, sehr feinkörnig und so spröde, daſs sie sich mit der gröſsten Leichtigkeit zu dem feinsten Pulver zerreiben lieſs. Das spec. Gewicht fand Bayer zu 7,485.

Zersetzung gelöster Eisenoxydsalze durch Wärme.

H. Debray (2) theilte Beobachtungen über die Zersetzung von Eisenoxydsalzen mit. Verdünnt man eine wässerige Lösung von Eisenchlorid so stark, daſs die Farbe kaum noch sichtbar ist, und erwärmt dann, so nimmt sie bekanntlich die characteristische Farbe des basischen Eisenchlorids an. Nach Debray beruht der Grund dieser Thatsache in einer Zersetzung, insofern sich das Eisenchlorid unter Wasseraufnahme in Salzsäure und lösliches colloïdales Eisenoxyd spaltet. Die chemischen Eigenschaften des Eisenchlorids sind nach vorhergegangener Erwärmung total verändert; denn während die ursprüngliche Lösung mit Ferrocyankalium einen Niederschlag von Berlinerblau liefert, erzeugt dasselbe Reagenz in der gefärbten Lösung nur einen blassen grünlichblauen Niederschlag, und Kochsalzlösung, welche ohne Einwirkung auf das gewöhnliche Chlorid ist, fällt aus der erwärmten Lösung einen gallertartigen Niederschlag von reinem Eisenoxydhydrat, welches sofort ausgewaschen, sich in reinem Wasser

(1) J. pr. Chem. CVI, 501. — (2) Compt. rend. LXVIII, 913; Bull. soc. chim. [2] XII, 346; Instit. 1869, 121; Zeitschr. Chem. 1869, 290; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 190; Dingl. pol. J. CXCII, 486.

auflöst, aber nach ein- bis zweitägiger Berührung mit der Salzlösung seine Löslichkeit verliert. Ebenso kann durch Dialyse lösliches Eisenoxyd mit den von Graham beschriebenen Eigenschaften erhalten werden. — Wird die verdünnte Eisenchloridlösung im Wasserbade auf 100° erwärmt und das verdunstende Wasser ersetzt, so geht das lösliche Eisenoxyd allmälig in die von Péan de Saint-Gilles (1) entdeckte Modification des Eisenoxyds über, welche in verdünnten Mineralsäuren und in den meisten Salzlösungen nicht löslich ist, aber mit Waſser eine im durchfallenden Lichte durchsichtige, im reflectirten Lichte trübe Lösung giebt. Dieses Oxyd wurde von Péan de Saint-Gilles durch längeres Erwärmen von essigs. Eisenoxyd und später von Scheurer-Kestner (2) auf dieselbe Weise aus dem salpeters. Eisenoxyd erhalten. Das Verhalten der Eisenoxydsalze einbasischer Säuren scheint demnach ein gleiches zu sein. Die Salze der zweibasischen Säuren, wie z. B. das schwefels. Salz, geben beim Erwärmen nur unlösliche basische Salze.— Senarmont (3) beobachtete früher, daſs eine Eisenchloridlösung, auf 250 bis 300° erhitzt, krystallisirtes Eisenoxyd ausscheidet. Senarmont glaubte, daſs diese Erscheinung durch Druck hervorgerufen werde, während Debray den Grund in einer Dissociationserscheinung sucht, insofern schon bei etwa 70° die Spaltung in Salzsäure und Oxyd stattfindet und bei der angewandten Temperatur weder das colloïdale, noch das Metaoxyd existiren können. Debray hebt hervor, daſs diese beschriebenen Eigenschaften die Vorsichtsmaſsregeln erklären, welche man bei der Abscheidung des Eisens mittelst essigs. Natron behufs quantitativer Bestimmung anwendet. Der beim Erhitzen entstehende Niederschlag ist colloïdales Eisenoxyd, welches unlöslich in der

Zersetzung gelöster Eisenoxydsalze durch Wärme.

(1) Jahresber. f. 1855, 401. — (2) Jahresber. f. 1859, 211. — (3) Jahresber. f. 1851, 320.

Salzlösung ist, aber beim Waschen mit kaltem Wasser sich zum grofsen Theil auflöst und deshalb mit einer Lösung von Salmiak oder essigs. Ammoniak gewaschen werden mufs. In der Dissociation des essigs. Eisenoxyds findet Debray den Grund, warum bei der Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol weniger Essigsäure angewendet werden kann, als dem gebildeten Eisenoxyd entspricht, insofern die durch die Spaltung des essigs. Eisenoxyds regenerirte Essigsäure wiederum auf eine neue Menge von Eisen zu reagiren vermag.

Verhalten des Eisenoxyds zu Schwefelwasserstoff.

E. Brescius (1) wurde durch die auseinandergehenden Meinungen über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Eisenoxyd oder Oxydhydrat veranlafst darüber Versuche anzustellen, um so mehr, als dieser Gegenstand für die Leuchtgasreinigung nach der Laming'schen Methode von Interesse ist. Berzelius (2) giebt an, dafs Schwefelwasserstoff und Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur das Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3 bilde, wonach die Reaction in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet :

$$Fe_2O_3 + 3\,HS = Fe_2S_3 + 3\,HO,$$

während andere Chemiker eine Bildung von Einfach-Schwefeleisen und Ausscheidung von Schwefel annehmen :

$$Fe_2O_3 + 3\,HS = 2\,FeS + S + 3\,HO.$$

Die von Brescius darüber angestellten Versuche ergaben als Resultat, dafs trockenes Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoff bei Ausschlufs der Luft unter Schwärzung, fühlbarer Erwärmung und Ausscheidung von Wasser zu Anderthalb-Schwefeleisen umgewandelt wird, während ganz trockener Schwefelwasserstoff auf ganz trockenes Eisenoxyd nicht reagirt. Feuchter Schwefelwasserstoff verwandelt Eisenoxyd zu Fe_2S_3,

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 125; Bull. soc. chim. [2] XII, 340. — (2) Berzelius, Lehrbuch, 1834, Bd. III, 441.

doch langsam und unvollständig, insofern sich das Pulver zusammenballt und der innere Theil dieser Masse durch die Umhüllung von Anderthalb-Schwefeleisen vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs geschützt bleibt.

Salze des Eisenoxyduloxyds.

J. Lefort (1) stellte das Hydrat des Eisenoxyduloxyds $FeO + Fe_2O_3 + HO$ dar, indem Er eine Mischung von Eisenoxydul- und Oxydsalz mit concentrirter siedender Kalilauge fällte. Das so erhaltene Präparat war ziemlich luftbeständig. Löst man diese Verbindung in Salzsäure, so werden beim Verdunsten über Schwefelsäure und Aetzkalk blumenkohlartige Krystalle $Fe_3Cl_4 + 18 HO$ erhalten, deren wässerige Lösung sich beim Erwärmen in Eisenchlorür und Chlorid spaltet. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit dem Eisenoxyduloxyd ebenfalls ein Salz $Fe_3O_4 + 6 SO_3 + 15 HO$, das sich in weifsen glitzernden Krystallkrusten absetzt. Es ist sehr hygroscopisch und spaltet sich seine Lösung schon bei 75°. Concentrirte Arsensäure und Phosphorsäure geben Verbindungen, die jedoch auch Eisenoxydsalz enthalten. Durch doppelte Umsetzung konnte Lefort die unlöslichen Verbindungen nicht erhalten, da sich dabei nur die entsprechenden Oxydul- und Oxydverbindungen bilden. Das durch Einwirkung von Blausäure bei Luftabschlufs erhaltene Product hält Lefort für das von Pelouze entdeckte Cyanid $Fe_3Cy_4 + 3 HO$.

Einwirkung von Sauerstoff auf Einfach-Schwefeleisen.

A. Wagner (2) theilte Beobachtungen über die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Einfach-Schwefeleisen mit. Nach Seinen Versuchen sind die gewöhnlichen Annahmen, dafs hierbei schwefels. Eisenoxydul oder basisch-schwefels. Eisenoxyd entstehe, nicht den thatsächlichen Vorgängen entsprechend, indem das Einfach-Schwefeleisen hauptsächlich in freien Schwefel und Eisenoxyd zerfällt.

(1) J. pharm. [4] X, 81; Compt. rend. LXIX, 179; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 607; J. pr. Chem. CVIII, 191. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 131; Bull. soc. chim. [2] XII, 339.

Nebenbei tritt jedoch auch Schwefelsäure und Eisenoxydul, beide aber in unbestimmt wechselnden Verhältnissen auf. Versuche ergaben, dafs hauptsächlich die Wärme die Bildung von Schwefelsäure begünstigt, während bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig Schwefelsäure auftritt.

Flüchtigkeit des Eisenchlorids.

A. Vogel (1) giebt an, dafs Eisenchlorid in *wässeriger* Lösung schon unter dem Siedepunkt des Wassers sich spurenweise verflüchtige; in *ätherischer* Lösung finde dasselbe schon unter 30° statt.

Fluornatrium-Eisenfluorid.

Giefst man, nach J. Nicklès (2), eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid in eine concentrirte Lösung von Fluornatrium, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Aus dieser Flüssigkeit fällt Alkohol eine in gelben Flocken sich ausscheidende Verbindung. Auf Grund Seiner (wenig mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmenden) Analysen giebt Nicklès beiden Verbindungen die Formel $2 NaFl, Fe_2Fl_3, HO$, welche der im Jahresber. f. 1868, 262 beschriebenen Kaliumverbindung entspricht.

Chrom. Metallisches Chrom.

Nach J. E. Loughlin (3) wird Chromoxyd durch Cyankalium in der Weifsgluth zu metallischem Chrom reducirt. Die besten Resultate erhielt Er bei Benutzung eines Gemenges von Cyankalium und Thierkohle als Reductionsmittel.

Chroms. Salze.

C. Freese (4) untersuchte einige chroms. Salze. Zur Darstellung eines *basischen Silberchromats* kochte Er Silberoxyd mit Lösungen von neutralem und saurem chroms. Kali und erhielt dabei nur normales Silberchromat. Nach diesen Versuchen hält Er die Existenz basischer Silberchromate für unwahrscheinlich. — Das normale *chroms. Quecksilberoxydul* erhält man am Sichersten durch Fällen

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 157. — (2) J. pharm. [4] X, 14. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 251. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 476.

Chroms. Salze.

von überschüssigem salpeters. Quecksilberoxydul mit saurem chroms. Kali; der so erhaltene Niederschlag erleidet beim Auswaschen mit Wasser keine Zersetzung. Die Fällung aus salpeters. Quecksilberoxydul durch neutrales chroms. Kali dagegen behält nur beim Waschen mit verdünnter Salpetersäure die Zusammensetzung des normalen Chromats; beim Waschen mit Wasser verringert sich der Chromgehalt in dem Niederschlag, durch welchen Umstand wohl Godon sowie L. Gmelin verleitet wurde, die fragliche Fällung für dreiviertel-chroms. Salz zu halten. Von basischen Chromaten des Quecksilberoxyds scheint nur eins, das drittel-chroms. Salz, zu existiren. Nach Freese's Versuchen sind auch die Fällungen von salpeters. Quecksilberoxyd durch neutrales und saures chroms. Kali das fragliche Salz. Auch das von Geuther (1) beschriebene zweisiebentel-chroms. Quecksilberoxyd betrachtet Freese als ein durch freies Oxyd oder durch basisches Nitrat resp. Sulfat verunreinigtes drittel-chroms. Salz. — Die früher als *basische Kupferchromate* von *grüner* Farbe beschriebenen Verbindungen verdanken nach Freese diese grüne Farbe nur einem Gehalt an basischem Sulfat oder Kupferoxydhydrat. Das einzige bekannte basische Kupferchromat hat eine *braune* Farbe und ist ein drittel-chroms. Salz $Cu_3CrO_6 + 2 H_2O$. Diese Zusammensetzung zeigen nicht allein die Niederschläge, welche man durch Mischen kochender Lösungen von Kupfervitriol und neutralem chroms. Kali erhält und die von Malaguti und Sarzeau als viertel-chroms. Kupfer $Cu_4CrO_7 + 5 H_2O$ beschrieben wurden, sondern man erhält auch drittel-chroms. Salz beim Versetzen von basischem Kupfercarbonat mit einer Chromsäurelösung, bis der Niederschlag frei von Carbonat ist, sowie durch Behandeln von Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von saurem chroms. Kali und nachheriges wieder-

(1) Jahresber. f. 1858, 203.

Chroms. Salze.

holtes Auskochen mit Wasser. Das basische Kupferchromat verliert seine 2 Mol. Wasser im Luftbade bei etwa 260° und nimmt solche beim Stehen an feuchter Luft langsam wieder auf. — *Chroms. Kupferoxyd-Kali* bildet sich nicht allein auf die früher von Knop (1) angegebene Weise, sondern auch bei Einwirkung kalter Lösungen von Kupfervitriol und neutralem chroms. Kali auf einander. Kochendes Wasser spaltet dieses Doppelsalz in saures chroms. Kali und drittel-chroms. Kupferoxyd :

$$K_2Cu_3Cr_3O_{13} + 2 H_2O = (K_2Cr_2O_7) + (Cu_3CrO_6 + 2 H_2O).$$

Letztere Erscheinung findet auch bei dem Zinksalze statt. Das bei Einwirkung kalter Lösungen von Zinkvitriol und K_2CrO_4 auf einander entstehende Doppelsalz, dessen Zusammensetzung $K_2Zn_4Cr_3O_{14} + H_2O$ ist, spaltet sich unter längerer Einwirkung kochenden Wassers in $K_2Cr_2O_7$ und *viertel-chroms. Zinkoxyd*, das einzige bekannte basische Zinkchromat :

$$K_2Zn_4Cr_3O_{14} + 3 H_2O = (K_2Cr_2O_7) + (Zn_4CrO_7 + 3 H_2O).$$

Beim Behandeln von Zinkoxyd mit einer kochenden Lösung von saurem chroms. Kali resultirt ein gelber Niederschlag, der eben so, wie obiges Doppelsalz, als eine Zusammenlagerung von saurem chroms. Kali mit viertel-chroms. Zinkoxyd aufzufassen ist. Das basische Zinkchromat verliert seine 3 Mol. Wasser im Luftbade bei 270° und nimmt sie beim Stehen an feuchter Luft wieder auf. — Das *basisch-chroms. Cadmiumoxyd*, welches beim Mischen kochender Lösungen von schwefels. Cadmiumoxyd und neutralem chroms. Kali fällt, ist nicht, wie Malaguti und Sarzeau angegeben haben, zweifünftel-basisches Salz $Cd_5Cr_2O_{11} + 8 H_2O$, sondern halb-chroms. Cadmiumoxyd $Cd_2CrO_5 + H_2O$. Das Cadmiumsalz verliert sein Wasser bei etwa 260°. — Auch die früher von Malaguti

(1) Jahresber. f. 1849, 273.

Chroms. Salze.

und Sarzeau (1) angegebene Zusammensetzung der *basischen Chromate von Nickel und Kobalt*, die durch Fällen kochender Lösungen des betreffenden Sulfats mit neutralem chroms. Kali erhalten werden, fand Freese nicht bestätigt. Das Nickelsalz ist nach Seinen Analysen drittel-chroms. Salz $Ni_3CrO_6 + 3 H_2O$ (Malaguti und Sarzeau beschrieben es als viertel-chroms. Nickeloxydul $Ni_4CrO_7 + 6 H_2O$) und die analog dargestellte Kobaltverbindung ist halb-chroms. Salz $Co_2CrO_5 + 2 H_2O$ (nach Malaguti und Sarzeau soll sie drittel-chroms. Kobaltoxydul $Co_3CrO_6 + 4 H_2O$ sein). Das Nickelsalz verliert von seinen 3 Mol. Wasser eins schon bei 190°, den Rest bei etwa 300°; aus dem Kobaltsalz geht die Hälfte des Wassers beim Erhitzen auf wenig über 200° und das zweite Mol. bei 300° fort. — Das *basisch-chroms. Manganoxydul*, welches beim Mischen kochender Lösungen von schwefels. Manganoxydul und neutralem chroms. Kali niederfällt und bekanntlich halb-chroms. Salz $Mn_2CrO_5 + 2 H_2O$ ist, verliert bei 180° die Hälfte, aber erst über 300° hinaus erhitzt den Rest seines Wassers.

Kobalt und Nickel. Atomgewicht des Kobalts und Nickels.

W. J. Russel (2) hat die Atomgewichte des Kobalts und Nickels dadurch bestimmt, daſs eine abgewogene Menge des reinen, durch 10- bis 15 minutenlanges Glühen im Wasserstoffstrom über der Gebläselampe von Oxyd vollständig befreiten Metalls in Salzsäure (2 Thl. Salzsäure von 1,55 spec. Gewicht und 1 Thl. Wasser) gelöst, das Volum des entwickelten Wasserstoffs bestimmt und auf Gewicht reducirt wurde. Auf diese Weise ergab sich als Mittel von je vier sehr gut übereinstimmenden Versuchen das Atomgewicht des Kobalts zu 29,38, dasjenige des Nickels zu 29,35. Russel hatte früher durch Reduction der Oxyde für Kobalt (3) 29,37 und für Nickel (4) 29,37 erhalten.

(1) Ann. chim. phys. [4] IX, 431. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 292; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 668. — (3) Jahresber. f. 1863, 265. — (4) Ebendaselbst 269.

Condensation des Wasserstoffs durch Nickel

F. M. Raoult (1) beobachtete, dafs das Nickel, wie es in Form sehr poröser Würfel sich im Handel findet, während 12 Stunden als Electrode in einem Voltameter angewandt, sich reichlich mit Wasserstoff beladet, so dafs es aus der Kette herausgenommen und unter Wasser getaucht das 165fache seines Volumens an Wasserstoff entwickelt. Dasselbe Stück kann wiederholt zu diesem Versuche benutzt werden, wobei die Fähigkeit den Wasserstoff zu condensiren eher wächst, als sinkt, jedoch erleidet es hierbei eine Verwandlung, die nicht gestattet es öfter als fünfmal zu verwenden. Es wird nämlich nach und nach durch die ganze Masse hindurch körnig, zerreiblich und zerfällt zuletzt zu einem schwarzen Pulver. — Das angewandte Nickel war nicht rein und enthielt in 100 Theilen: 88,4 pC. Ni, 8,1 pC. Cu, 2,7 pC. Fe und 0,8 pC. As. Raoult zeigte ferner, dafs reines poröses Nickel sich eben so verhält, wie das unreine, nicht aber so das compacte Nickel, das seine Affinität zum Wasserstoff jedoch darin manifestirt, dafs es durch Wasserstoff polarisirt, diesen Zustand der Polarisation weit länger als die anderen Metalle (mit Ausnahme des Palladiums) beibehält, aber keine nennenswerthe Menge von Wasserstoff beim nachherigen Eintauchen in Wasser entwickelt.

Zink. Krystallisirte Legirung des Zinks und Calciums.

G. vom Rath (2) beschreibt eine von Blank nach der Caron'schen Methode (3) dargestellte Verbindung von Zink und Calcium. Als Product des Schmelzprocesses entstanden bei grofsem Ueberschufs des Zinks über das Calcium eigenthümlich krystallinische Massen, welche sich als parallel neben einander geordnete, zu Platten verbundene Quadratoctaëder darstellten. Das Ergebnifs der von

(1) Compt. rend. LXIX, 826; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 318; Zeitschr. Chem. 1869, 727. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 434; Zeitschr. Chem. 1869, 665; Bull. soc. chim. [2] XII, 248. — (3) Jahresber. f. 1860, 119.

Bettendorf ausgeführten Analyse führt zu der Formel $Zn_{12}Ca$ (95,11 pC. Zn und 4,90 pC. Ca). Die kleinen Octaëder sind nur annähernd zu messen, demgemäfs beträgt ihre Endkante $134^1/_2{}^0$, also die Seitenkante $66^0,18'$ und das Verhältnifs der Nebenaxe zur Hauptaxe = 1 : 0,4619. Neigung der Endkante zu c = $65^0,12^1/_2{}'$. Da diese Krystalle bei Berührung mit Wasser Wasserstoff entwickeln, so geschah die Bestimmung des spec. Gewichts durch Eintauchen unter Steinöl und ergab die Zahl 6,3726. Vom Rath betrachtet das Zink als ein trimorphes Metall : hexagonal im reinen Zustande, regulär in seiner Verbindung mit Kupfer (1), sowie in derjenigen mit 4 pC. Natrium (2), quadratisch in der Legirung mit 4,9 pC. Calcium. Vom Rath erinnert an dieser Stelle noch an die von J. Cooke (3) dargestellte, rhombisch krystallisirende Legirung von Zink und Antimon.

Krystallisirte Legirung des Zinks und Calciums.

Nach Untersuchungen von J. Ch. d'Almeida (4) ist es der anhaftende Wasserstoff, welcher amalgamirtes Zink für Säuren so schwer angreifbar macht.

Verhalten des Zinkamalgams gegen Säuren.

Proust (5) empfiehlt zur Darstellung des *Phosphorzinks* Zink in einer Porcellanröhre zum Glühen zu erhitzen und einen Strom von Phosphorwasserstoff (aus Phosphorcalcium und Salzsäure bereitet) und Stickstoffgas darüber zu leiten.

Phosphorzink.

Nach Fr. Reindel (6) kommt dem basischen Zinksulfat, welches durch Kochen von überschüssiger Zinkvitriollösung mit Ammoniak erhalten wird nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung 8 ZnO, 16 HO, SO_3 zu; bei 110° 8 ZnO, 7 HO, SO_3; bei 200° 8 ZnO, 6 HO,

Basische Zinksulfate.

(1) G. Rose, Jahresber. f. 1859, 195. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1864, 360. — (3) Cooke beschreibt eine in langprismatischen Krystallen des rhombischen Systems krystallisirende Verbindung $SbZn_3$ und eine aus rhombischen Octaëdern bestehende Verbindung $SbZn_2$. Vgl. Jahresber. f. 1854, 359. — (4) Compt. rend. LXVIII, 442; Zeitschr. Chem. 1869, 314. — (5) N. Rep. Pharm. XVIII, 290. — (6) J. pr. Chem. CVI, 371; Zeitschr. Chem. 1869, 508.

SO_3; bei 250° $8 ZnO, HO, SO_3$. Zum Beweise, daſs der in Zinkvitriollösung durch Ammoniak entstandene Niederschlag kein Gemenge von Zinkoxyd mit Zinkvitriol gewesen sein kann, behandelte Reindel $^1/_4$ Pfund des basischen Salzes im Laufe von sechs Wochen mit mehr als 30 Liter siedendem Wasser, wodurch nur spurenweise Zinkvitriol beseitigt und durchaus kein schwefelsäurefreies Product erhalten wurde.

Basisch-chroms. Zinkoxyde.

H. Philippona und J. Prüſsen (1) haben mehrere basische Verbindungen der Chromsäure mit Zinkoxyd (2) untersucht. Durch Fällung von 3 Aeq. Zinkvitriol mit 1 Aeq. neutralem chroms. Kali wird ein pomeranzengelber, sehr leichter, pulveriger, in Wasser nicht ganz unlöslicher Niederschlag $CrO_3, 2 ZnO, 2 H_2O$ erhalten, der in der Hitze sich in Chromoxyd und Zinkoxyd zersetzt. Wird zu in Wasser suspendirtem basisch-kohlens. Zinkoxyd so lange Chromsäure zugesetzt, bis eine Probe des Niederschlags mit Säuren nicht mehr braust und die Mischung mehrere Stunden stehen gelassen, so erhält man ein der vorigen Verbindung ähnliches Salz $2 (CrO_3, 2 ZnO) + 3 H_2O$. Wird Zinkvitriollösung in einen Ueberschuſs von neutralem chroms. Kali gebracht, der anfänglich stark kalihaltige Niederschlag ausgewaschen und durch wiederholtes Kochen mit Wasser von Kali befreit, so entsteht überbasisch-chroms. Zinkoxyd $CrO_3, 4 ZnO + 3 H_2O$, als gelbes leichtes Pulver.

Basisch-chroms Zinkoxydkali.

Basisch-chroms. Zinkoxydkali $5 ZnO, K_2O, 4 CrO_3 + 6 H_2O$ bildet sich als pomeranzengelber pulveriger Niederschlag, wenn Zinkvitriollösung in einen starken Ueberschuſs von neutralem chroms. Kali allmälig eingegossen, und der Niederschlag sofort bis zur Entfernung der Schwefelsäure mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 92; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 375; Bull. soc. chim. [2] XII, 132. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 270.

Bors. Zinkoxyd.

E. Büscher (1) hat bei Versuchen zur Darstellung eines bors. Zinkoxyd-Ammoniaks zunächst constatirt, dafs eine Lösung von 20 Gewichtstheilen Borax in Wasser von 50 bis 60° mit einer gleich warmen Lösung von 60 Gewichtstheilen Zinkvitriol vermischt einen weifsen Niederschlag absetzt, der nach dem Auswaschen borsäurefreies viertel-schwefels. Zinkoxyd $4\,ZnO, SO_3 + 7\,H_2O$ darstellt. Als Er eine Lösung von Zinkvitriol unter Umrühren in eine warme, stark überschüssige Lösung von Borax eingofs, schied sich ein weifser, voluminöser und nach dem Auswaschen schwefelsäure- und natronfreier Niederschlag von bors. Zinkoxyd aus mit 38,58 pC. ZnO und 36,55 pC. Wasser.

Bors. Zinkoxyd-Ammoniak.

Die Lösung dieses bors. Zinkoxyds in Ammoniak setzt auf Zusatz von Alkohol weifse Flocken von Zinkoxyd-Ammoniak ab, aber keine Krystalle. Wohl aber werden solche erhalten, wenn man der Lösung des bors. Zinkoxyds in Ammoniak Borsäure, ebenfalls in Ammoniak gelöst, zumischt und dann mit Alkohol übergiefst. Büscher wandte auf 4 Grm. des oben erwähnten Niederschlags 5 Grm. Borsäure an, was zwar die Flockenbildung nicht vollständig verhinderte, aber eine reichliche Ausscheidung von rhombischen Krystallen der Zusammensetzung $ZnO + 2\,B_2O_3 + 4\,NH_3 + 6\,H_2O$ veranlafste. Diese Krystalle lösen sich leicht in Ammoniak, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, zerfallen aber an der Luft zu einem weifsen Pulver. Zur einfacheren Darstellung verfährt man nun in folgender Weise : 60 Grm. basisch-kohlens. Zinkoxyd werden als essigs. Salz mit 134 Grm. Borsäure unter gelinder Wärme in Ammoniak gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich bors. Ammoniak und später erst ein zinkhaltiges Salz aus. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, das Aus-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 234.

geschiedene in Ammoniak gelöst und mit 20 Grm. in essigs. Zinkoxyd verwandeltem, basisch-kohlens. Zinkoxyd versetzt. Die hieraus erhaltenen Krystalle sind nur noch durch Umkrystallisiren aus Ammoniak zu reinigen. Löst man essigs. Zinkoxyd (aus 20 Grm. basisch-kohlensaurem bereitet) mit 38 Grm. Borsäure in einer etwas gröſseren Menge Ammoniakflüssigkeit auf, so scheiden sich entweder direct oder auf Zusatz von Alkohol Krystalle von bors. Zinkoxyd-Ammoniak aus.

Schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak.

Versetzt man, nach G. Müller (1), eine ammoniakalische Lösung von Zinkvitriol mit ammoniakalischem Alkohol, so scheidet sich ein dickflüssiges Liquidum aus, aus dem erst im Verlaufe mehrerer Monate dem Ansehen nach tetraëdrische Krystalle sich ausscheiden, das aber bei wiederholter Behandlung mit Ammoniakalkohol zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Beide Ausscheidungen entsprechen der Formel : $\left(\begin{matrix}S\Theta_2\\Zn\end{matrix}\right\}\Theta_2, 4\ NH_3\Big), 2\ H_2\Theta$. Bei kalter Jahreszeit gelingt es, aus der mit Ammoniakalkohol versetzten Lösung direct Krystalle auszuscheiden, die bei der geringsten Erwärmung zerflieſsen und der Formel $\left(\begin{matrix}S\Theta_2\\Zn\end{matrix}\right\}\Theta_2, 4\ NH_3\Big), 4\ H_2\Theta$ entsprechen.

Chroms. Zinkoxyd-Ammoniak.

L. Bieler (2) hat eine Verbindung des chroms. Zinkoxyds mit Ammoniak beschrieben. Zu ihrer Darstellung wird basisch-chroms. Zinkoxyd, wie es durch Fällung von 3 Aeq. Zinkvitriol durch 1 Aeq. neutralen chroms. Kali's erhalten wird, in Ammoniak gelöst und mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich dann ein Gemenge von überbasisch-chroms. Zinkoxyd mit chroms. Zinkoxyd-Ammoniak aus. Zur Reindarstellung der letzteren Verbindung benutzte Er

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 73 und CLI, 213; Zeitschr. Chem. 1869, 250; Bull. soc. chim. [2] XII, 134. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 223.

Chrom-Zinkoxyd-Ammoniak.

die Eigenschaft einer Chlorzinklösung in Ammoniak durch Alkohol nur schwierig gefällt zu werden. Die Krystalle löste Er in Ammoniak und nach Zufügung des halben Volums von Salmiak versetzte Er mit Alkohol, löste den entstandenen Niederschlag wiederum in möglichst wenig Ammoniak in der Wärme und am anderen Tage hatten sich quadratische Krystalle der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CrO_2\\Zn\end{matrix}\right\}O$, $4NH_3$, $3H_2O$ ausgeschieden, deren Menge noch durch Alkohol vermehrt werden konnte. Diese Krystalle lösen sich leicht in Ammoniak, Essigsäure, Salz- und Salpetersäure, werden aber durch Wasser unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags zersetzt; an der Luft verwittern sie rasch und zerfallen unter Ammoniakentwickelung zu einem gelben Pulver.

Indium. Darstellung.

H. Rößler und C. Wolf (1) benutzen die Fällbarkeit des Indiums durch Zink zur Darstellung desselben aus dem Freiberger Rohzink. Die Lösung desselben in Salzsäure kochten Sie mit überschüssigem Zink und erhielten so einen Rückstand, welcher neben basischem Chlorzink und basischem Eisensalz noch Blei, Zinn, Kupfer und Cadmium enthielt. Dieser Rückstand wird mit Schwefelsäure so lange erhitzt, bis er vollkommen weiß geworden ist. Allzugroßen Ueberschuß von Schwefelsäure vermeide man; einiger Ueberschuß aber ist für die folgende Behandlung keineswegs schädlich und würde es deshalb keinen Zweck haben, die Schwefelsäure zu verrauchen. Die Masse wird nach und nach in heiße Schwefelsäure angetragen, wobei zuerst Salzsäure, dann Schwefelwasserstoff und zuletzt schweflige Säure entweicht; auch scheidet sich Schwefel ab, wahrscheinlich durch Zersetzung der beiden letztgenannten Gase. Die ganze weiße Masse wird in Wasser gegossen und einigemal mit heißem Wasser ausgelaugt. Die erhaltenen Lösungen werden vereinigt und am Besten nochmals mit Zink ausgefällt (bei größeren

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 487.

Darstellung. Mengen mit gewöhnlichem, da man eine zu grofse Menge des chemisch-reinen brauchen würde), und man erhält dann sämmtliche Metalle mit einer nur noch geringen Menge Blei. Die Fällung erfolgt aus stark saurer Lösung vollständig und rasch, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Zink anwendet und eine beständige lebhafte Wasserstoffentwickelung unterhält. Eisen und Zink bleiben fast vollständig in Lösung. Der Niederschlag, welcher mit Ammoniak in einer Probe der Lösung entsteht, darf keine Reaction auf Indium mehr geben. Der Metallschlamm wird in starker Salpetersäure gelöst, die meiste Salpetersäure verdampft, die Lösung dann verdünnt und mit Schwefelsäure versetzt, wodurch sich Zinnoxyd und das meiste schwefels. Bleioxyd rasch absetzen. Man versetzt nun die Lösung mit Ammoniak, wodurch man einen weifsen Niederschlag von Indiumoxyd erhält, der nur noch geringe Mengen von Eisen und Blei enthält, während Cadmium und etwa noch vorhandenes Zink in der Lösung bleiben. Wenn viel Cadmium vorhanden ist, thut man gut, den Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen, da sonst leicht etwas Cadmium zurückgehalten wird. Der weifse Niederschlag wird in Salzsäure im Ueberschufs gelöst und in die stark saure Lösung werden Zinkstangen gestellt. In wenigen Stunden ist sämmtliches Indium in dicken compacten Ueberzügen von schön weifser Farbe auf dem Zink ausgeschieden und kann leicht abgelöst und mit dem Finger zusammengedrückt werden. Um die letzten Spuren von Blei aus dem Metall zu entfernen, mufs man dasselbe nochmals in concentrirter Schwefelsäure lösen und die verdünnte, filtrirte Lösung abermals durch Zink fällen. Das gefällte Metall wird getrocknet und in geschmolzenes Cyankalium eingetragen, noch besser aber unter siedendem Oel zusammengeschmolzen, was sehr leicht und ohne erhebliche Verluste von statten geht. Man erhält rein weifse und äufserst weiche Metallkuchen, die sich sowohl in Salpeter-

säure als Schwefelsäure klar lösen und nach dem Ausfällen mit Ammoniak nichts Fremdartiges in der Lösung zurücklassen.

Cadmium. Schwefels. Cadmium-Ammoniak.

G. Müller hat eine Verbindung des Cadmiumsulfats mit Ammoniak untersucht (1). Zu seiner Darstellung löste Er so viel schwefels. Cadmiumoxyd in concentrirtem, wässerigem Ammoniak, bis der anfänglich entstandene Niederschlag im Ueberschufs des Alkali's wieder gelöst wurde, und übergofs die klar filtrirte Flüssigkeit mit dem doppelten Volum von ammoniakhaltigem, wasserfreiem Alkohol. Mehrere Wochen sich selbst überlassen zeigte sich keine Einwirkung, aber beim Schütteln schied sich sofort eine ölartige Substanz aus, welche sich in keiner Weise mit der überstehenden Flüssigkeit mischen liefs, aber im Verlauf mehrerer Tage zu einem krystallinischen Pulver erstarrte. Löst man dieses Pulver in concentrirtem Ammoniak und überschichtet mit ammoniakalischem Alkohol, so schiefsen nach einigen Tagen wohl ausgebildete, hexagonale Krystalle aus, an denen die sechsseitige Säule und vorherrschend die basische Endfläche (nach der auch Spaltbarkeit vorhanden) entwickelt ist. Die Krystalle lösen sich leicht in Ammoniak, Wasser aber zersetzt sie in schwefels. Ammoniak und ein basisches Cadmiumsalz, das sich in Flocken ausscheidet. An der Luft dunsten sie fortwährend Ammoniak aus und zerfallen in ein weifses Pulver. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel : $2\left(\begin{matrix}S\Theta_2\\ Cd\end{matrix}\right\}\Theta_2,\ 4\,NH_3\Big),\ 5\,H_2\Theta$.

Kupfer. Absorption von Gasen durch galvanisch niedergeschlagenes Kupfer.

R. Lenz (2) beobachtete, dafs das aus einer Kupfervitriollösung galvanisch niedergeschlagenes Kupfer eine gewisse Menge von Gasen enthält, welche beim Glühen entweichen. Setzt man das Volum des Kupfers = 1, so war das durch

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 70. — (2) In der Seite 262 angeführten Abhandlung.

Glühen ausgetriebene Gasgemenge in folgender Weise zusammengesetzt :

	Vol. bei 0° u. 760mm B. Vol.	pC.
Wasserstoff	3,40	77,3
Kohlenoxyd	0,37	8,4
Kohlensäure	0,49	11,1
Wasserdampf	0,14	3,2
	4,40	100,0.

Einige Reactionen von Kupferverbindungen.

T. St. Hunt (1) theilte einige Reactionen von Kupferverbindungen mit. Kupferoxydul löst sich in einer concentrirten Auflösung von Chlormagnesium selbst in der Kälte, leichter in der Siedehitze unter Abscheidung von Magnesiahydrat und Bildung von Kupferchlorür auf. Hunt studirte einige Reactionen des Kupferoxyduls, welche den folgenden Gleichungen entsprechen :

$$Cu_2O + FeCl = Cu_2Cl + FeO$$
$$Cu_2Cl + 3\,FeO = Cu_2 + FeCl + Fe_2O_3.$$

Das Endresultat der Einwirkung von Kupferoxydul auf Eisenchlorür faſst Er in folgender Weise zusammen :

$$3\,Cu_2O + 2\,FeCl = 2\,Cu_2Cl + Cu_2 + Fe_2O_3.$$

Für die Einwirkung von Kupferchlorid auf Eisenoxydul giebt Er die Gleichungen :

$$2\,CuCl + 3\,FeO = Cu_2Cl + FeCl + Fe_2O_3 \quad \text{und}$$
$$2\,CuCl + 6\,FeO = 2\,Fe_2O_3 + 2\,FeCl + Cu_2.$$

Kupferoxyd wird durch Eisenchlorür in folgender Weise zersetzt :

$$3\,CuO + 2\,FeCl = Cu_2Cl + CuCl + Fe_2O_3.$$

Die Unlöslichkeit des Kupferchlorürs verlangsamt sehr diese Reaction; aber bei Gegenwart von Kochsalz und Anwendung von Wärme, um die Löslichkeit des Kupfer-

(1) Compt. rend. LXIX, 1357.

chlorürs zu erhöhen, ist die Umsetzung eine rasche und vollständige.

Wasserhaltiges Kupferoxychlorid.

Versetzt man, nach Fr. Reindel (1), eine siedende Lösung von 1 Aeq. Kupfervitriol und etwas mehr als 1 Aeq. Chlornatrium mit Aetzkali, so entsteht ein Niederschlag, der bei 100° getrocknet der Zusammensetzung 7 CuO, 9 HO, CuCl entspricht; bei Anwendung von Ammoniak entsteht die Verbindung : 6 CuO, 7 HO, CuCl.

Phosphors. Kupferoxyd-Ammoniak.

R. A. Metzner (2) erhielt durch Auflösen eines phosphors. Kupferoxyds, dem nach Seiner Analyse die Formel $\left.\begin{matrix}(P\Theta)_3\\ Cu_4, H\end{matrix}\right\}\Theta_9 + 5 H_2\Theta$ (oder 8 CuO, 3 PO_5 + 11 HO) zukam, in Ammoniak und zweimaliges Behandeln dieser Lösung mit ammoniakalischem Alkohol himmelblaue, monokline Krystalle der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(P\Theta)_3\\ Cu(NH_4)_7\end{matrix}\right\}\Theta_9 + 3 NH_3$ 7 $H_2\Theta$, die in Wasser leicht löslich sind und an der Luft unter Ammoniakentwickelung zu einem bläulich-weifsen Pulver zerfallen.

Verhalten von Borax zu Kupfervitriol und bors. Kupferoxyd-Ammoniak.

E. Pasternack (3) bestätigte das von H. Rose (4) festgestellte Verhalten einer Boraxlösung zu Kupfervitriol. Wie dieser fand auch Er, dafs beim Vermischen Niederschläge gebildet werden, welche hauptsächlich aus basisch-schwefels. Kupferoxyd bestehen, und dafs erst bei grofsem Ueberschufs an Borax bors. Kupferoxyd entsteht. — *Bors. Kupferoxyd-Ammoniak* erhielt Pasternack beim Mischen von ammoniakalischen Lösungen gleicher Aequivalente von Borax und essigs. Kupferoxyd und Ueberschichten mit Alkohol. Dieselbe Verbindung erhielt Er auf folgende Weise. 1 Aeq. essigs. Kupferoxyd löste Er in Ammoniak, setzte 2 Aeq. Borsäure zu, erwärmte und filtrirte heifs.

(1) J. pr. Chem. CVI, 376; Zeitschr. Chem. 1869, 508. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 66; Zeitschr. Chem. 1869, 250; Bull. soc. chim. [2] XII, 133. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 227. — (4) Jahresber. f. 1852, 316.

Beim Erkalten schiefsen prachtvoll dunkelblaue Krystalle aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ammoniakflüssigkeit leicht gereinigt werden können. Zufolge der Analyse ist die empirische Formel derselben $\mathrm{CuO}, 2\,\mathrm{BO_3}, 4\,\mathrm{NH_3}, 6\,\mathrm{H_2O}$, für welche Zusammensetzung Pasternack die folgenden theoretischen Ausdrücke giebt :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{BO})_4 \\ \mathrm{Cu}, (\mathrm{NH_4})_4\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_5 + 4\,\mathrm{H_2O}; \quad \left.\begin{matrix}(\mathrm{BO})_4 \\ \mathrm{Cu}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3 + 4\,\mathrm{NH_3} + 6\,\mathrm{H_2O};$$

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{BO})_4 \\ \mathrm{Cu} \\ \left(\mathrm{N_2(NH_4)_2}\right) \\ \mathrm{H_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3 + 6\,\mathrm{H_2O}.$$

Blei. Doppelsalze von Chlorkalium und Chlorblei.

J. R. Strohecker (1) beobachtete, dafs bei Einwirkung von Chlorkaliumlösung auf eine Lösung von Bleinitrat neben Chlorblei eine geringe Menge verschiedener Doppelsalze von Chlorkalium und Chlorblei entsteht. Er beschreibt deren drei; doch erhielt Er von keinem eine zu einer genauen Analyse ausreichende Menge. Er beobachtete ein tetraëdrisches, ein klinorhombisches und ein federartig krystallisirendes Doppelsalz.

Zinn. Cäsiumzinnchlorid.

J. P. Charples (2) fand, dafs der Niederschlag, welcher durch Zinnchlorid in einer Auflösung der Chloride von Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium und Rubidium bei Gegenwart von freier Salzsäure entsteht, hauptsächlich aus der Verbindung $\mathrm{SnCs_2Cl_6}$ besteht, welche leicht rein erhalten werden kann, und mit Vortheil sowohl zur Nachweisung, als Gewinnung des Cäsiums verwerthet werden kann. Fügt man Zinnchlorid zu einer neutralen Lösung von Chlorcäsium, so entsteht keine Fällung, wohl aber sofort bei Zusatz von Salzsäure. Die Zinnchloriddoppelsalze der anderen Alkalimetalle sind in Salzsäure vollständig löslich, am Wenigsten das des Rubidiums, jedoch nicht in dem Mafse, dafs es die Reinheit der gefällten Cäsiumverbindung beeinträchtigt.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 396. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 178; Zeitschr. Chem. 1869, 406; Bull. soc. chim. [2] XII, 236.

Titan. Darstellung von Titansäure.

G. Streit und B. Franz (1) unterzogen die bis jetzt üblichen Darstellungsmethoden der Titansäure einer kritischen Besprechung und gaben eine neue Methode zur Gewinnung reiner Titansäure. — Der fein gepulverte und geschlemmte Rutil wird mit dem dreifachen Gewichte kohlens. Kali's innigst gemengt und in hessischen Tiegeln geschmolzen. Die Temperatur ist möglichst hoch zu halten, damit die Masse bald in guten ruhigen Flufs kommt. Ist dieser Zustand eingetreten und entwickeln sich keine Gasblasen mehr, so giefst man die Schmelze auf eiserne Platten in möglichst dünnen Lamellen aus, welche auf's Feinste zerrieben wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt werden. Das zurückbleibende Kaliumtitanat und Eisenoxyd wird mit roher Salzsäure unter möglichster Vermeidung von Erwärmung gelöst und die trübe Lösung zur Reduction des Eisenoxyds mit Schwefelwasserstoff behandelt, von dem ein Ueberschufs bei circa 45° abzudunsten ist. Die filtrirte Lösung versetzt man mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ ihres Volumens Essigsäure vom spec. Gewicht 1,038 und mit $^1/_3$ des Volumens verdünnter Schwefelsäure, welche auf 1 Vol. Schwefelsäure 5 Vol. Wasser enthält. Nach acht- bis zehnstündigem Kochen constatirt man die vollständige Fällung der Titansäure in einer Probe mit Zink oder mittelst schwefligs. Natron. So gefällt ist die Titansäure weifs und absolut eisenfrei, dabei ist der Niederschlag pulverig, so dafs er sich leicht absetzt und durch Decantiren gewaschen werden kann. Als Mittel zur Vermeidung des Uebelstandes, dafs Titansäure leicht milchig durch das Filter geht, empfehlen Streit und Franz, beim Auswaschen essigsäurehaltiges Wasser anzuwenden. Gleich der Essigsäure kommt noch einigen anderen organischen Säuren, namentlich der Weinsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Oxalsäure, die Fähigkeit zu, die Titansäure durch Kochen eisenfrei zu fällen.

(1) J. pr. Chem. CVIII, 65.

Wismuth. Analyse eines peruanischen Wismuths.

G. Barth (1) analysirte ein peruanisches Wismuth, welches Er frei von Arsen und Schwefel fand. Nach Seiner Analyse hatte es folgende procentische Zusammensetzung :

Wismuth	93,372
Antimon (mit wenig Zinn)	4,570
Kupfer (mit wenig Eisen)	2,058
	100,000.

Antimon. Isodimorphie der arsenigen und der antimonigen Säure.

P. Groth (2) hat bisher noch fehlende Messungen der rhombischen Modification der arsenigen Säure an Krystallen von der Halsbrückener Hütte bei Freiberg ausgeführt. Es sind diefs rhombische Prismen, durch Vorherrschen der Abstumpfung der scharfen Kanten breit tafelförmig. An dem freien Ende der aufsitzenden Krystalle ist fast immer das primäre Octaëder o am Gröfsten ausgebildet, daneben eine Reihe sehr flacher Pyramiden, welche sämmtlich mit einander und mit der Tafelfläche b in einer Zone liegen. Es bietet also die rhombische arsenige Säure eine reiche Entwickelung von Formen dar, welche man vergebens bei dem entsprechenden Antimonoxyd sucht. Die einzige gemeinschaftliche Krystallgestalt beider ist das Prisma von 137°42′ (136°58′ Mohs) der Antimonblüthe und das von 138°48′ der arsenigen Säure, nach welchem auch bei beiden die Spaltbarkeit geht und das sich daher zum Grundprisma beider Krystallreihen empfiehlt. Nimmt man ferner die erwähnte Pyramide o der arsenigen Säure (o : o = 97°19′ bis 27′; o : b = 104°20′ bis 23′) als primäre, so ist das Axenverhältnifs der arsenigen Säure a : b : c = 0,3758 : 1 : 0,3500. Nach den vorliegenden Beobachtungen berechnet sich das Grundparameterverhältnifs der Antimonblüthe zu a : b : c = 0,3869 : 1 : 0,3710. Diese Verhältnisse können nach Groth

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 560. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 414.

als vorläufiger Ausdruck der Isomorphie beider Körper dienen, bis neue Untersuchungen das zweite der beiden Verhältnisse genauer festgestellt haben werden. Aufser einigen optischen Eigenschaften der rhombischen arsenigen Säure, welche von denen des isomorphen Antimonoxyds erheblich abweichen, hat Groth auch das spec. Gewicht bestimmt und giebt folgende vergleichende Zusammenstellung :

	$As_2\Theta_3$	$Sb_2\Theta_3$
Regulär	3,70	5,26
Rhombisch	4,15	5,57.

In Seiner Abhandlung giebt Groth auch eine Zusammenstellung des Wichtigsten, was über Krystallform und andere physikalische Eigenschaften der arsenigen und antimonigen Säure bekannt ist.

Darstellung von Antimonoxyd.

W. Lindner (1) kocht behufs Darstellung von Antimonoxyd gepulvertes natürliches Schwefelantimon mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Eisenchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure. Das Antimon löst sich in kurzer Zeit ohne jedes Auftreten schädlicher Gase und aller Schwefel wird ausgeschieden. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Auswaschen des Niederschlags erhält man ein sehr reines Algarothpulver, woraus durch Soda das reine Antimonoxyd erhalten werden kann.

Die Sulfide des Antimons.

G. C. Wittstein (2) zieht aus Beobachtungen über die Sulfide des Antimons folgende Schlüsse : 1) Antimonsäure verhält sich gegen Schwefelwasserstoff nicht wie Arsensäure, d. h. sie wird nicht zunächst zu Antimonoxyd reducirt, sondern fällt gleich als das ihr entsprechende Sulfid SbS_5 heraus; 2) der in der ersten Periode des Einleitens von Schwefelwasserstoff auftretende gelbe Nieder-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 442 aus Jacobsen's chem.-techn. Repert. 1868, I, 92. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 531; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 735.

schlag verdankt seine Farbe nur der feinen Vertheilung, denn wenn man den weiterhin orangeroth aussehenden Niederschlag unter dem Mikroscope auf das Feinste vertheilt betrachtet, so zeigt er gleichfalls eine gelbe Farbe; 3) auch der in Antimonoxydlösungen durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag besitzt, feinst zertheilt, eine gelbe Farbe; 4) beide durch Präcipitation erhaltene Sulfide des Antimons, SbS_3 und SbS_5, sind wasserfrei; 5) bei der Behandlung des SbS_5 mit mäfsig concentrirter Salzsäure scheiden sich weniger als $^2/_5$ des Schwefels aus, die Lösung enthält mithin neben $SbCl_3$ noch $SbCl_5$.

Einwirkung von Antimonwasserstoff auf $SbCl_3$, PCl_5, PCl_3, $SnCl_2$.

Nach R. Mahn (1) wirkt Antimonwasserstoff auf flüssig gehaltenes Antimonchlorür in der Weise ein, dafs sich Antimon abscheidet und Salzsäure entweicht. Phosphorchlorid wird nur wenig angegriffen, es bilden sich Phosphorchlorür, Antimonchlorür und Salzsäure. Auf Phosphorchlorür und Zinnchlorid wirkt Antimonwasserstoff nicht ein.

Uran. Wiederherstellung des salpers. Uranoxyds aus phosphorsaurem.

W. Heintz (2) beschreibt eine Methode der Ueberführung des phosphors. Uranoxyds in salpetersaures, die namentlich eine leichte Wiederverwerthung der bei Titrirungen von Phosphorsäure nach Pincus (3) mittelst essigs. Uranoxyd erhaltenen Niederschläge gestattet. Das Verfahren, das die leichtere Ausführbarkeit vor dem von Mohr (4) gegebenen voraus hat, beruht in Folgendem: die gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschläge werden gewogen und in überschüssiger Salpetersäure aufgelöst. Nachdem man halb so viel reines Zinn abgewogen, setzt man etwa $^9/_{10}$ desselben zu und erwärmt bis zum Verschwinden desselben. Giebt eine abfiltrirte Probe noch mit Ammoniak

(1) Jenaische Zeitschr f. Med. u. Naturw. V, 162; Zeitschr. Chem. 1869, 729. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 216. — (3) J. pr. Chem. LXXVI, 104; Jahresber. f. 1859, 667. — (4) Dessen „Lehrbuch der chemisch analytischen Titrirmethode“ (2. Aufl., S. 391).

einen in Essigsäure nicht ganz löslichen Niederschlag, so fährt man mit Zusatz von Zinn fort, bis die Flüssigkeit sich frei von Phosphorsäure zeigt, die dann an Zinnoxyd gebunden im Niederschlag sich findet, der kein Uranoxyd oder nur geringe Mengen enthält. Die vorher etwas verdünnte filtrirte Lösung wird zur Vertreibung der freien Salpetersäure zur Trockne gebracht, wieder gelöst und nach Entfernung einer Spur gelösten Zinns mittelst Schwefelwasserstoff bis zur Auskrystallisation von reinem salpeters. Uranoxyd eingeengt. Die eingedampfte Lösung ist übrigens nach Zusatz von essigs. Natron und Essigsäure direct zur Titrirung von Phosphorsäure brauchbar.

Salpeter-phosphors. Uranoxyd.

W. Heintz (1) beobachtete, dafs eine concentrirte Lösung von phosphors. Uranoxyd in Salpetersäure, in der Kälte einige Zeit stehen gelassen, einen gelben, etwas in's Grünliche ziehenden Niederschlag von salpeter-phosphors. Uranoxyd absetzt, der unter dem Mikroscop als ein Aggregat von kleinen prismatischen Krystallen erschien, deren Endflächen Er jedoch nicht erkennen konnte. Die von Dewel ausgeführte Analyse stimmte mit der Formel $P\bar{U}\Theta_4 + N\bar{U}\Theta_4 + 8\,H_2\Theta$. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht in der Wärme. Erwärmt man sie nur schwach, so schmilzt sie und mit den Wasserdämpfen entweicht die Salpetersäure und bleibt schliefslich wasserfreies phosphors. Uranoxyd zurück. In Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich leicht auf. Aus diesen Lösungen schlägt Ammoniak phosphors. Uranoxyd nieder. Essigsäure löst die (von Salpetersäure befreite) Verbindung nicht vollkommen klar und beim Kochen scheidet sich reichlich basisch phosphors. Uranoxyd aus. Eine Lösung in kalter etwas verdünnter Essigsäure läfst, längere Zeit sich selbst überlassen, gelbe mikroscopisch kleine rechtwinkelige Täfelchen von basisch-phosphors. Uranoxyd : $P_2\Theta_5 + 2\,\bar{U}_2\Theta_3 + 10\,H_2\Theta$

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 216.

Basisch-phosphors. Uranoxyd.

auskrystallisiren. Eben so zersetzt reines Wasser das salpeter-phosphors. Uranoxyd. Wenn man es in einer kleinen Menge warmen Wasser zur klaren Lösung bringt, trübt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit und es scheidet sich die mikrokrystallinische Verbindung $P_2\Theta_5 + 2U_2\Theta_3 + 10H_2\Theta$ aus.

Molybdän. Metallisches Molybdän.

J. E. Loughlin (1) brachte zur Darstellung von metallischem Molybdän 10 Gran Molybdänsäure mit 15 Gran Cyankalium in einen Porcellantiegel, dessen Deckel lutirt war, stellte diesen in einen mit gepulverter Thierkohle gefüllten anderen Tiegel und liefs diesen 12 Minuten lang weifsglühen. Nach dem Erkalten zeigte sich der Porcellantiegel mit einem glänzend-silberweifsen Metall vom spec. Gew. 8,56 ausgekleidet, welches von Chlorwasserstoffsäure nicht, von Salpetersäure dagegen heftig angegriffen wurde und beim Zusammenreiben, mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd diese Substanzen oxydirte. Den Ergebnissen der Analyse zufolge enthielt es 98,7 pC. Molybdän und 1,3 pC. Beimengungen (Kieselsäure, Kohle).

Tantal und Niob. Verbindungen des Tantals und Niobs.

C. Rammelsberg (2) hat eine umfassende Abhandlung über die Verbindungen des Tantals und Niobs veröffentlicht, an deren Schlufs Er die Hauptunterscheidungsmerkmale beider in Folgendem zusammenfafst :

	Ta	Nb
Atomgewicht	182	94
Chloride	Blofs $TaCl_5$, gelb, schmelzbar, flüchtig.	a) $NbCl_5$, gelb, schmelzbar, flüchtig. b) $Nb\Theta Cl_3$, weifs, unschmelzbar, flüchtig.
Fluoride	K_2TaFl, sehr schwer löslich.	K_2NbFl_7, leicht löslich, durch Wasser zersetzbar in $K_2Nb\Theta Fl_5$, leicht löslich.

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 251. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 177 bis 197, 352 bis 372; J. pr. Chem. CVII, 334; CVIII, 77.

Verbindungen des Tantals und Niobs.

	Ta	Nb
Säuren	Ta_2O_5 = 18,02 pC. Sauerstoff.	Nb_2O_5 = 29,85 pC. Sauerstoff.
	Spec. Gew. = 7,6-8,0.	Spec. G. = 4,4-4,5 Marignac 4,6-5,9 H. Rose.
	In H nicht reducirt.	Zu braunem NbO_2 reducirt.
	Mit Säuren und Zink keine Farbe.	Blaue und braune Farbe.
	Vor dem Löthrohr desgl.	Desgl.
	Im Kohlentiegel schwarzes TaO_2.	A. d. Oxyfluorid und Natrium schwarzes NbO.

Vanadin. Vanadium.

Nach H. E. Roscoe (1) bildet Vanadium (2) drei verschiedene Chloride : VCl_4, VCl_3, VCl_2. Das Tetrachlorid entsteht beim Verbrennen von Vanadium oder Stickstoffvanadium in Chlor; es ist eine tief rothbraune Flüssigkeit, die bei 154° kocht und beim Destilliren, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abgiebt. Wasser bildet damit vanadinige Säure, Alkohol und Aether werden heftig angegriffen. Das Trichlorid, eine feste, dem Chromchlorid ähnliche Verbindung, entsteht beim Erhitzen des Tetrachlorids oder bei langsamer Zersetzung desselben an der Luft. Wasserstoff reducirt das Trichlorid zu VCl_2, endlich zu Metall. Das Dichlorid bildet grüne glimmerartige Tafeln; sie setzen sich in Röhren ab, durch die bei höherer Temperatur Tetrachlorid und Wasserstoff geleitet wurde. Da Stickstoffvanadium selbst bei sehr langem Erhitzen im Wasserstoff nur einen Theil des Stickstoffs abgab und die Sauerstoffverbindungen so schwer reducirbar sind, wurde das Metall aus dem Chlorid durch Erhitzen im Wasser-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 37; Chem. News XX, 37; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 70; J. pr. Chem. CVIII, 303; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 424; Zeitschr. Chem. 1869, 553. — (2) Dessen Atomgewicht = 51,3 ist, nach Roscoe, Jahresber. f. 1867, 246.

Vanadium. stoffstrom im Platinschiff dargestellt und als grauweifses krystallinisches Pulver erhalten. Dasselbe oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, zerlegt das Wasser nicht und kann selbst bei starker Rothglühhitze weder geschmolzen noch verflüchtigt werden. Es oxydirt sich beim langsamen Erwärmen zu V_2O, bei schnellem Erhitzen zu V_2O_5. Vanadin besitzt das spec. Gew. 5,5, wird von Salzsäure nicht angegriffen, dagegen gelöst durch heifse Schwefelsäure. In Chlor erhitzt giebt es Tetrachlorid, in Stickstoff Stickstoffvanadium, in Sauerstoff Pentoxyd.

Quecksilber. Jod-Brom-Quecksilber. A. Oppenheim (1) hat durch Einwirkung von Jodverbindungen von Alkoholradicalen auf in Aceton gelöstes Bibromquecksilber schöne gelbe Krystalle von Jod-Brom-Quecksilber erhalten nach der Gleichung :

$$RJ + HgBr_2 = RBr + HgBrJ.$$

Dieselben lassen sich unverändert sublimiren und krystallisiren aus ihrer Lösung in Aether mit unveränderter Farbe schuppenförmig aus. So umkrystallisirt ergaben sie 48,82 pC. Quecksilber; HgBrJ verlangt 49,14 pC. Der Schmelzpunkt des Bromjodquecksilbers liegt zwischen dem des Bromquecksilbers und dem des Jodquecksilbers gerade in der Mitte. Mehrere übereinstimmende Bestimmungen ergaben die folgenden Schmelzpunkte :

für HgJ_2	238°
„ $HgBr_2$	222 bis 223°
Mittel	230 bis 230°,5
für HgBrJ	229°.

Gemenge pflegen eine solche Regelmäfsigkeit nicht zu zeigen und die Verbindung HgJBr wäre somit eine fernere Stütze für die Richtigkeit des heute angenommenen Atomgewichts des Quecksilbers = 200.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 571.

Silber. Silberamalgam.

Nach E. Dumas (1) hinterließen ungefähr 10 Kilogrm. silberhaltiges Quecksilber, wahrscheinlich aus dem Jahr 1832 stammend, beim Filtriren durch Gemsleder eine gewisse Menge Krystalle von 27,4 pC. Silber und 72,6 pC. Quecksilber; die Formel $AgHg_3$ verlangt 26,5 Silber und 73,5 Quecksilber. Das natürliche Silberamalgam gab nach Klaproth 36 pC. Silber und 64 pC. Quecksilber, während die Formel $AgHg_2$ verlangt 34,68 pC. Silber und 65,32 pC. Quecksilber.

Wismuthsilber.

Während durch die Ausdehnung des geschmolzenen Wismuths beim Erstarren ein Theil des im Inneren noch flüssigen Metalls über die Oberfläche getrieben wird, verhindert nach C. W. Kayser (2) ein Bleigehalt von 10 pC. die Ausdehnung fast ganz. Ein zufällig beim Silberabtreiben erstarrtes, nicht völlig abgetriebenes Blicksilber von 56,1 pC. Wismuth und 43,5 pC. Silber zeigte auf der Oberfläche eine große Zahl 5 bis 10^{mm} großer Wismuthkugeln, bestehend aus 97,6 pC. Wismuth und 2,355 pC. Silber. Bei steigendem Silbergehalt von 60, 70 und 80 pC. enthielten die ausgetriebenen Wismuthkugeln fast übereinstimmend 2,5 pC. Silber.

Gold. Goldchlorid.

H. Debray (3) hat gefunden, daß das Goldsesquichlorid, welches unter dem Einfluß der Wärme bei 200° in Chlorür und Chlor, bei höherer Temperatur in metallisches Gold und Chlor zerfällt, in röthlichen voluminösen Krystallen sublimirt erhalten wird, wenn man einen Chlorstrom über dünne Goldblättchen leitet, welche in einer Glasröhre auf 300° erhitzt werden. Die Dissociationstension des Goldsesquichlorids sei bei der Versuchstemperatur geringer, als die dem Luftdruck entsprechende Spannung des Chlors.

(1) Compt. rend. LXIX, 759; Zeitschr. Chem. 1869, 728. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 309; Dingl. pol. J. CXCIII, 258; Zeitschr. Chem. 1869, 543. — (3) Compt. rend. LXIX, 985; J. pr. Chem. CVIII, 312.

Producte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Goldchlorid.

A. Haase (1) hat einige Producte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Goldchlorid untersucht. Durch Hinzutröpfeln einer nicht zu verdünnten möglichst neutralen Lösung von Goldchlorid zu einer gelinde erwärmten Lösung von schwefligs. Ammon in concentrirtem Ammoniak wurden flache, regulär sechsseitige Tafeln von schneeweifsem Seidenglanz erhalten. Dieselben sind schwerlöslich in Ammoniak, lösen sich in Wasser schwierig und unter Abscheidung des Golds und werden ebenfalls bei Zutritt besonders von feuchter Luft schnell zersetzt und durch ausgeschiedenes Gold schwarz gefärbt. Die Analyse ergab 70,14 pC. Au; 7,12 pC. N; 7,85 pC. S; 2,17 pC. H. Diese Werthe genügen annähernd einer Formel :

$$NH_4O . SO_2 + 3 (NH_3AuO . SO_2) + 3 aq.$$

oder

$$5 (NH_3AuO . SO_2) + 2 (NH_4O . SO_2) + 2 aq.$$

Haase hat ferner zu einer stark alkalischen, nahezu auf den Siedepunkt erhitzten Lösung von golds. Natron in kleinen Antheilen saures schwefligs. Natron gefügt und unter näher beschriebenen Vorsichtsmafsregeln ein purpurrothes Salz erhalten, welches zur Reinigung in das Barytsalz übergeführt wurde, dem Haase die Formel giebt :

$$AuO . SO_2 + 3 (3 BaO . SO_2) (+ aq. ?).$$

Bei Zersetzung dieses Barytsalzes durch kohlens. Natron und Ausfällen durch Alkohol wurde das im frischen Zustande orangerothe Salz $AuO . SO_2 + 3 (NaO . SO_2) + 3 aq.$ erhalten. Heintz gebe dem Salze 5 Aeq. Wasser, was vielleicht durch eine andere Darstellungsweise bedingt sei. Auf gleiche Weise wurde das schwefligs. Goldoxydul-Kali und das schwefligs. Goldoxydul-Ammoniak dargestellt.

Platinmetalle. Neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden.

Nach J. Thomsen (2) läfst sich eine zweite Reihe von Doppelchloriden von derselben quantitativen Zusam-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 535. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 668; Chem. Centr. 1869, 1034.

mensetzung (RCl, $PtCl$, N_2H_6), wie die von Buckton (1) beschriebenen, aber mit ganz abweichenden Eigenschaften darstellen, indem man zu einer Lösung des Platinchlorür-ammoniums ($PtCl$, NH_3, HCl) eine ammoniakalische Lösung eines Metallsalzes, wie des Kupfers, Zinks, Cadmiums, Nickels oder Silbers hinzusetzt. Das zuerst entdeckte Glied dieser Reihe ($CuCl$, $PtCl$, N_2H_6) ist von Millon und Commaille (2) dargestellt. Diese Doppelchloride sind krystallinisch und bilden oft zolllange Prismen. Das Kupfersalz ist violet; das Nickelsalz ist goldgelb, nach dem Trocknen gräulichgelb; das Cadmiumsalz ist orange; das Zinksalz hellorange; das Silbersalz hellrosa. Mit Ausnahme des Silbersalzes vertragen diese Verbindungen die Temperatur von 120°. Durch die Löslichkeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, aus welcher Lösung Ammoniak das Salz wieder niederschlägt, und die Unlöslichkeit in Wasser unterscheiden sie sich von den Salzen Buckton's, welche löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure sind. Sie unterscheiden sich ferner durch ihre Farben und dadurch, daſs die Salze Buckton's mit Chlorwasserstoffsäure und Kupferchlorid einen fast weiſsen Niederschlag ($PtCl_2$, N_2H_6, die Chlorverbindung der Gros'schen Basis) geben, während die von Thomsen dargestellten Doppelsalze diese Reaction nicht zeigen. Das Magnus'sche Salz bilde eine intermediäre Stufe:

Neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden.

Buckton: RCl, $NH_3 . HCl$, NH_2Pt, löslich in HO, unlöslich in HCl;
Magnus: $PtCl$, $NH_3 . HCl$, NH_2Pt, unlöslich in HO, unlöslich in HCl;
Thomsen: $PtCl$, $NH_3 . HCl$, NH_2R, unlöslich in HO, löslich in HCl.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid.

K. Birnbaum (3) hat Untersuchungen über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid veröffentlicht. Wenn man Platinchlorid mit schwefliger Säure behandelt, so werde bekanntlich zuerst Platinchlorür, später

(1) Jahresber. f. 1852, 425. — (2) Jahresber. f. 1863, 289. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLII, 137; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 504.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid.

aber das Sulfit des zweiwerthigen Platins gebildet. Man habe es hier mit zwei verschiedenen Reactionen zu thun. Bei der ersteren werde die schweflige Säure durch das Chlor des Platinchlorids zu Schwefelsäure oxydirt, bei der zweiten aber trete für Chlor schweflige Säure ein. Bei dieser zweiten seien drei Fälle möglich :

$$PtCl_2 + H_2SO_3 = Pt^{Cl}_{HSO_3} + HCl,$$

oder $$PtCl_2 + H_2SO_3 = PtSO_3 + 2\,HCl,$$

oder $$PtCl_2 + 2\,H_2SO_3 = Pt^{HSO_3}_{HSO_3} + 2\,HCl.$$

Nach der durch die erste Gleichung ausgedrückten Reaction habe man noch keine gut characterisirten Salze dargestellt. Bei dem auf Seine (Birnbaum's) Veranlassung von Schottländer (1) unternommenen Studium des Platinhyposulfits habe sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinsalmiak neben dem Ammoniumplatinchlorür immer eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung gebildet, welche neben Platin und Ammonium Chlor und schweflige Säure enthielt. Offenbar sei also in der Anwendung von Platinsalmiak statt Platinchlorid ein Mittel gefunden, die schnelle Ueberführung des Platinchlorürs in das Sulfit zu verlangsamen. Birnbaum trug nun Platinsalmiak in eine concentrirte wässerige Lösung von schwefliger Säure ein und erwärmte das Gemisch auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Ersatz der verdunstenden schwefligen Säure. Die entstehende gelbe Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft, mit einem kleinen Ueberschuſs an schwefliger Säure versetzt und über Schwefelsäure und Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Nachdem einige Krystalle von Ammoniumplatinchlorür sich gebildet hatten, schossen lange orangegelbe krystallwasserfreie, an der Luft zerflieſsliche Nadeln an, deren Bestand-

(1) Jahresber. f. 1866, 268.

theile in folgendem Atomverhältnifs standen : Pt : 3 Cl : $S\Theta_3$: 2 NH_4. Für das Vorhandensein des einwerthigen Restes $HS\Theta_3$ der schwefligen Säure sprach die Vertretbarkeit von 1 Atom Wasserstoff durch Kalium, indem eine wässerige, stark sauer reagirende Lösung der gelben Krystalle nach Neutralisation durch Kaliumcarbonat schön ausgebildete rhombische, orangegelbe Krystalle von dem Atomverhältnifs Pt : 3 Cl : $S\Theta_3$: 2 NH_4 : K lieferte. Die gelbe Lösung der ursprünglichen Verbindung wurde auf Zusatz von Ammoniak in geringem Ueberschufs farblos und liefs ein weifses Salz in mikroscopischen Nadeln fallen von der Zusammensetzung $(NH_3)_4PtS\Theta_3$. Da demnach der einwerthige Rest $HS\Theta_3$ an das Platinatom gebunden war, so konnten für die obigen Verbindungen folgende Formeln aufgestellt werden :

Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid.

$$Pt^{Cl}_{HS\Theta_3} + 2\,NH_4Cl \quad \text{und} \quad Pt^{Cl}_{KS\Theta_3} + 2\,NH_4Cl.$$

Dafs wirklich bei der Bildung dieser Verbindungen durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinsalmiak zuerst Ammoniumplatinchlorür entsteht, und dafs dann in diesem Chlor durch den einwerthigen Rest $HS\Theta_3$ vertreten wird, ergiebt sich daraus, dafs Ammoniumplatinchlorür direct mit schwefliger Säure die gelben Nadeln von $Pt^{Cl}_{HS\Theta_3} + 2\,NH_4Cl$ liefert, welche Darstellungsweise sogar vorzuziehen ist. — Auch Reste aus Sulfiten können Chlor substituiren. Durch Auflösen von Ammoniumplatinchlorür in einer concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumsulfit wurden hellgelbe Krystalle erhalten von der Formel :

$$Pt^{Cl}_{NH_4S\Theta_3} + (NH_4)_2S\Theta_3 + 3\,H_2\Theta.$$

Eben so gut wie man zu den Salzen der chlorplatinschwefligen Säure $\left(Pt^{Cl}_{HS\Theta_3}\right)$ kommt, wenn man von den Doppelsalzen des Platinchlorids oder Platinchlorürs mit Chlorammonium ausgeht, kann man auch die entsprechenden

Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid.

Kaliumdoppelverbindungen als Ausgangspunkt nehmen. Kaliumplatinchlorid verhält sich gegen schweflige Säure ganz wie Platinsalmiak. Indem in der gelben Lösung der durch Ausscheidung von saurem Kaliumsulfat eintretende Verlust an Kaliumsalzen durch Chlorkalium ersetzt wurde, entstanden wohl ausgebildete rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $Pt^{Cl}_{KS\Theta_3} + 2KCl$. — Endlich gelang es Birnbaum durch Einwirkung von saurem Ammoniumsulfit auf Ammoniumplatinchlorür beide Chloratome des Platinchlorürs durch den einwerthigen Rest $HS\Theta_3$ zu vertreten. Aus der farblosen Lösung von Ammoniumplatinchlorür in wässeriger schwefliger Säure wurden farblose Krystalle von der Zusammensetzung :

$$Pt^{HS\Theta_3}_{HS\Theta_3} + 2\,NH_4Cl + H_2\Theta$$

erhalten, welche bei 100° nur das Krystallwasser, bei 150° aber die Hälfte der schwefligen Säure als $H_2S\Theta_3$ abgaben.

Krystallisirte Platinverbindungen.

Versetzt man, nach R. Schneider (1), eine Platinchloridlösung von 0,01 Grm. Platin in 1 CC. mit einer mäfsig concentrirten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, so wird die Flüssigkeit bei Luftabschlufs allmälig dunkelbraun, auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein brauner Niederschlag, den man auch mit einer durch schweflige Säure entfärbten Lösung von Platinchlorid hervorbringen kann. Schneider giebt der Verbindung die Formel $Pt_2Sn_6\Theta_{10}$ und bezeichnet sie als *zinns. Platinoxydul-Zinnoxydul*. Durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge entstand ein schwarzer Körper von der wahrscheinlichen Formel $Na_2Pt_2Sn_2\Theta_6$, zinns. Platinoxydul-Natron. Schmilzt man 4 Th. von dem zinns. Platinoxydul-Zinnoxydul mit 6 Th. reinem Kaliumcarbonat und 8 bis 10 Th. Schwefel

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 105; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 513; Bull. soc. chim. [2] XII, 243.

Krystallisirte Platinverbindungen.

zusammen, und zieht nach dem Erkalten der ruhig fliefsenden Masse mit Wasser aus, so bleibt ein Rückstand von kleinen cochenillerothen Krystallen. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man statt Kaliumcarbonat und Schwefel 3 bis 4 Th. Schwefelleber anwendet, oder wenn man 6 Th. Platinschwamm mit 3 Th. Mussivgold, 12 Th. Kaliumcarbonat und 12 Th. Schwefel zusammenschmilzt. Schneider stellt für sie die Formel auf :

$$\begin{array}{ccccccccc} \overset{II}{Pt} & - & \overset{IV}{Sn} & - & K_2 & - & \overset{IV}{Pt} & - & \overset{II}{Pt} \\ | & & \| & & & & \| & & | \\ S & - & S_2 & - & O & - & S_2 & - & S \end{array}$$

und bezeichnet sie als *Kaliumplatin-Oxysulfoplatinostannat*. Die Krystalle zeigen sich unter dem Mikroscop als sechsseitige Tafeln mit Metallglanz, die mit granatrother Farbe durchsichtig sind. In Wasser sind sie unlöslich, Salzsäure entzieht ihnen Kali ohne jede Gasentwickelung, im Wasserstoffstrom mit einer Bunsen'schen Lampe erhitzt verlieren sie $^2/_3$ ihres Schwefelgehalts, dabei wird kein Wasser gebildet. In einem Strome von gasförmiger Salzsäure erwärmt liefert die Verbindung Wasser und kein Schwefelwasserstoffgas; sie verträgt bei Luftabschlufs Glühhitze ohne Zersetzung, bei Luftzutritt aber wird sie unter Entwickelung von schwefliger Säure oxydirt. Die entsprechende Natriumverbindung erhält man nicht durch Anwendung von Natriumcarbonat statt Kaliumcarbonat, dagegen beim Zusammenschmelzen von zinns. Platinoxydul-Natron mit Potasche und Schwefel und Ausziehen durch Wasser als rothen krystallinischen Rückstand.

Palladium-Wasserstoff.

Graham's Untersuchungen über Palladiumwasserstoff finden sich schon im vorigen Jahrgang (1) besprochen.

J. Dewar (2) beschreibt einige Erscheinungen bei der Verdichtung des Wasserstoffs durch Palladium, welches die negative Electrode während der electrolytischen Wasser-

(1) Jahresber. f. 1868, 140. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVII, 424.

Palladium-Wasserstoff.

zersetzung bildet. Die eintretenden Krümmungen der Palladiumplatte wurden in bedeutender Vergrößserung durch einen an dieselbe angeschmolzenen Palladiumdraht angezeigt, der an einem getheilten Kreisbogen sich bewegte. In einer Lage zeigt die Palladiumplatte keine seitliche Bewegung, wenn sie nämlich zur anderen Electrode rechtwinkelig steht. Während der Verdichtung des Wasserstoffs verringert sich die Intensität des electrischen Stroms durch die entgegengesetzte Wirkung der polarisirten Electroden; die Wiederoxydation des Wasserstoffs dagegen erzeugt einen mit demjenigen der Batterie gleichgerichteten Strom, wodurch die Intensität nahezu verdoppelt wird.

Auch W. Ch. Roberts (1) beschreibt Vorrichtungen zur Illustration der Ausdehnung des Palladiums bei seiner Verbindung mit Wasserstoff. So z. B. stellt Derselbe zwei dünne Palladiumdrähte in derselben Ebene, aber nach unten leicht gegeneinander geneigt in eine Zelle mit angesäuertem Wasser, welche durch electrisches oder anderes Licht beleuchtet werden kann, so dafs das Bild der Drähte auf einen Schirm fällt. Die Drähte werden mit je einem Element einer kleinen Batterie verbunden und die Umkehrung des Stroms durch einen Commutator bewerkstelligt.

Galvanisches Verhalten des Palladiums.

Nach J. C. Poggendorff (2) läfst sich die von Graham (3) beobachtete und gemessene Ausdehnung des Palladiums beim Einsaugen von Wasserstoff und Zusammenziehung bei Wiederabgabe des letzteren sehr augenscheinlich darthun, wenn man das Palladium auf electrolytischem Weg mit Wasserstoff beladet. Eine Platte von 118^{mm} Länge, 28^{mm} Breite und $0,1^{mm}$ Dicke stand 8^{mm} entfernt von einer Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure. Nach Verbindung dieses Plattenpaars mit einer Grove'-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 51; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 385. — (2) Berl. Acad. Ber. 1869, 118; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 74; Pogg. Ann. CXXXVI, 483; Zeitschr. Chem. 1869, 348; Bull. soc. chim. [2] XII, 234. — (3) Jahresber. f. 1868, 142.

schen Batterie von zwei Elementen in der Weise, dafs sich das Palladium mit Wasserstoff beladen mufs, biegt sich dasselbe vom Platin ab und erreicht in etwa $^1/_4$ Stunde seine gröfste Krümmung. Dann tritt eine entgegengesetzte Krümmung ein, vermöge welcher die Platte sich wieder gerade richtet, sich dann dem Platin zubiegt und endlich mit demselben in Berührung kommt, wodurch der electrolytische Procefs sein Ende erreicht. Der Grund dieser doppelten Krümmung der Palladiumplatte sei offenbar der, dafs sich zuerst ihre dem Platin zugewandte Seite und später die andere mit Wasserstoff sättigt. Nimmt man die auf das Maximum ihrer ersten Krümmung gekommene Platte aus der Flüssigkeit, spült und trocknet sie ab und bringt dieselbe über eine Flamme, so krümmt sie sich durch die Zusammenziehung bei Austreibung des Gases in entgegengesetztem Sinn aufserordentlich stark, so dafs sie förmlich aufgerollt erscheint. Die verdünnte Schwefelsäure färbt sich bei obigem Vorgang intensiv braun ohne Trübung oder Absatz, was Poggendorff auf die Bildung eines Palladiumhydrürs deutet.

Galvanisches Verhalten des Palladiums.

Organische Chemie.

Allgemeines. Reduction des Kohlenwasserstoffs.

A. Baeyer hat früher (1) gefunden, dafs Benzol beim Erhitzen mit Phosphoniumjodid keine Veränderung erleidet, während diejenigen Benzolderivate, welche durch Vertretung von Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale daraus sich ableiten, Wasserstoff dabei aufnehmen. Durch Erhitzen von Mesitylen (Trimethylbenzol) mit Phosphoniumjodid auf 280° entsteht, wie neuere Versuche Baeyer's (2) zeigten, ein *Kohlenwasserstoff* $Ꞓ_9H_{18}$, der bei 138° siedet und 6 At. Wasserstoff mehr als das Mesitylen enthält. Baeyer spricht noch die Vermuthung aus, dafs die stärker reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure in Berthelot's (3) Versuchen, verglichen mit der Wirkung des Phosphoniumjodids durch die Gegenwart von freiem Jod bedingt sei, welches zu dem Benzol z. B. sich vorübergehend addire und so gewissermafsen Platz für den Wasserstoff öffnen könne.

(1) Jahresber. f. 1868, 291. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 21; Bull. soc. chim. [2] XII, 293. — (3) Jahresber. f. 1868, 291.

Reduction organischer Säuren.

Zur Reduction organischer Säuren hat A. Baeyer (1) die Einwirkung einer Mischung von trockener Oxalsäure und Natriumamalgam, oder eines Gemenges von Eisessig und Magnesium auf Säurechloride mit Erfolg angewendet. *Baldriansäurechlorid* gab mit Natriumamalgam und Oxalsäure *Valeraldehyd*, *Amylalkohol* und Baldriansäure-Amyläther, sowie ein höher siedendes, eigenthümlich riechendes Oel. *Phtals. Chlorid* mischt sich in der Kälte unverändert mit Eisessig; auf Zusatz von Magnesium, unter äufserer Abkühlung, löste sich dieses auf. Die Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit kohlens. Natron mit Aether ausgeschüttelt. Dieser löste ein Gemenge von *Phtalsäure-Aldehyd* (mit Wasserdämpfen bei 180° leicht flüchtig), nebst wenig von einem nach Weichselholz riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oel, annähernd von der Zusammensetzung des *Phtalalkohol-Anhydrids* $Є_8H_8Θ$.

Erhitzt man Phtalsäurechlorid mit Eisessig, so bildet sich unter reichlicher Salzsäureentwickelung ein schön krystallisirter, durch Wasser zersetzbarer Körper, nach Baeyer's Vermuthung *Phtalessigsäure-Anhydrid* $Є_6H_4(ЄΘ . ΘЄ_2H_3Θ)_2$.

Reduction der Säuren.

Ersetzt man, nach E. Royer (2), die Salpetersäure in einem Grove'schen Element durch andere Säuren, so werden diese häufig reducirt. Aus Schwefelsäure scheidet sich Schwefel ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. In einer concentrirten Lösung von *Oxalsäure* bildet sich nach Verlauf einiger Tage eine ziemlich reichliche Menge von *Ameisensäure*, ohne dafs dabei Kohlensäure frei wird.

Oxydation der Kohlenwasserstoffe.

M. Berthelot (3) giebt an, dafs es ihm gelungen sei, durch in wenig Wasser gelöste krystallisirte Chromsäure einfache Oxydationen verschiedener *Kohlenwasserstoffe*

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 98. — (2) Compt. rend. LXIX, 1374. — (3) Compt. rend. LXVIII, 334; Bull. soc. chim. [2] XI, 374; Ann. Chem. Pharm. CL, 373; J. pr. Chem. CVII, 186; Zeitschr. Chem. 1869, 315; Chem. Centr. 1869, 992.

zu bewirken. *Aethylen* gebe damit bei 120° *Aldehyd*, während in niederer Temperatur keine Einwirkung erfolge. *Propylen* verwandle sich schon fast bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden in *Aceton*. *Amylen* werde schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig dadurch, unter Bildung complexerer Producte, angegriffen. Eben so werde *Acetylen* schon in der Kälte zu Ameïsensäure und Kohlensäure oxydirt. Krystallisirtes *Camphen* $C_{10}H_{16}$ werde leicht in Campher $C_{10}H_{16}O$ übergeführt.

Kohlenoxychlorid und Kohlenwasserstoffe.

Nach den Angaben von Harnitz-Harnitzky (1) entstehen durch Vereinigung von Chlorkohlenoxyd mit Kohlenwasserstoffen Säurechloride (wie Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Capronylchlorid), von welchen Bildungsweisen einfache Gleichungen Rechenschaft geben, wie z. B.:

$$C_6H_6 + CO_2Cl_2 = ClH + C_7H_5OCl.$$

Berthelot (2) fand bei einer Wiederholung dieser Versuche die Resultate nicht bestätigt. Das reine Kohlenoxychlorid vereinigt sich weder mit Sumpfgas, Aethylen, Acetylen noch mit Benzol, und zwar weder in der Kälte, noch bei 100, 200, 400° oder im Sonnenlicht. Die Messungen und Analysen beweisen, dafs gar keine Reaction stattgefunden hat. Auch wenn Acetylen mit Kohlenoxychlorid bei Dunkelrothglühhitze, oder gemischt mit Chlorgas, Kohlenoxyd und Wasserdämpfen (?) in der Kälte zusammenkommt, findet keine Einwirkung statt (abgesehen von der besonderen Wirkung des Chlors). Dasselbe negative Resultat wurde mit Gemischen von Chlor, Kohlenoxyd und Benzol, Aethylen, Sumpfgas erhalten. Auch bei genauer Befolgung der Vorschriften von Harnitz-Harnitzky (3) konnte kein besseres Resultat erhalten werden.

(1) Jahresber. f. 1864, 342; f. 1865, 298, 322. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 288; Zeitschr. Chem. 1869, 480; ausführl. Bull. soc. chim. [2] XIII, 9; Ann. Chem. Pharm. CLVI, 216. — (3) Vgl. in dieser Beziehung die Berichtigung der Angaben Harnitzky's in Betreff des Chloracetens.

Zersetzung des Silberacetats durch Jod.

K. Birnbaum (1) hat die Einwirkung des Jods auf essigs. Silber untersucht. Erwärmt man das Gemenge (1 Mol. Jod auf 2 Mol. Silbersalz), so tritt schon bei nicht sehr hoher Temperatur eine heftige Reaction ein, bei welcher Essigsäure-Methyläther, Essigsäurehydrat, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff auftreten. Der feste Rückstand ist wesentlich Jodsilber, enthält aber meistens auch freies Silber und Kohle. Von Acetylen und Wasserstoff wurden nahezu gleiche Volume erhalten.

Birnbaum nimmt an, dafs zwei oder drei Zersetzungen neben einander verlaufen :

1) $2 CH_3 . CO_2Ag + J_2 = CH_3 . CO_2 . CH_3 + CO_2 + Ag_2J_2$.

2) $2 CH_3 . CO_2Ag + J_2 = CH_3 . CO_2H + CO_2 + CH_2 + Ag_2J_2$.

3) $2 CH_2 = C_2H_2 + 2 H$.

Das metallische Silber und die Kohle rühren von der durch die blofse Hitze bewirkten Zersetzung eines Theils des essigs. Silbers her, welches dabei, wie Chenevix (2) gezeigt hat, Essigsäurehydrat, Silber und Kohle liefert. Birnbaum hat nun gefunden, dafs neben diesen Producten Kohlensäure und sehr wenig Sumpfgas auftreten, welches letztere von der weiteren Zersetzung eines Theils der Essigsäure herrühre. Er drückt die Zersetzung durch folgende Gleichung aus :

$$4 C_2H_3AgO_2 = 4 Ag + 3 C_2H_4O_2 + CO_2 + C.$$

Eine wässerige Lösung von essigs. Silber giebt mit Jod Essigsäure, Jodsilber und jods. Silber :

$$6 C_2H_3AgO_2 + 6 J + 3 H_2O = 6 C_2H_4O_2 + 5 AgJ + AgJO_3.$$

Brom und organische Silbersalze.

Ueber die Einwirkung des Broms auf organische Silbersalze theilt Bunge (3) Folgendes mit. Durch Bromdämpfe verwandelt das *benzoës.* Silber sich in ein Gemisch

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 111; Zeitschr. Chem. 1869, 452. — (2) Gmelin's Handbuch [4] IV, 662. — (3) Ann. Chem. Pharm. Supplbd. VII, 123.

Brom und organische Silbersalze.

von Brombenzoësäure, Benzoësäure und einem harzartigen Körper. *Oxals.* Silber wird bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure und Bromsilber verwandelt :

$$C_2Ag_2O_4 + Br_2 = 2\,CO_2 + 2\,AgBr.$$

Bernsteins. Silber giebt, wie schon Kekulé (1) gefunden hatte, hauptsächlich Bernsteinsäure, doch tritt zugleich ein starker Geruch nach Buttersäure und Aethylenbromid auf. Läfst man die Reaction bei 100° stattfinden, so sublimiren Krystalle von Bernsteinsäure-Anhydrid.

A. Borodin (2) theilt Seine Vermuthung, mit es möchten die früher (3) von Ihm durch Behandlung der Silbersalze mit Brom dargestellten Monobromsäuren, z. B. die Monobromvaleriansäure, nicht wirkliche Substitutionsproducte sein, sondern sie könnten dem Essigsäure-Chlor (4) von Schützenberger entsprechen.

Chlor und Brom auf fette Säuren.

E. T. Chapman und M. H. Smith (5) theilen die Resultate einiger flüchtigen Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf die Salze einiger fetten Säuren mit. *Essigs. Blei*, in wässeriger Lösung mit Brom versetzt, scheidet sogleich braunes Bleisuperoxyd ab; bald hört die Einwirkung des Broms auf, tritt jedoch beim Erwärmen von Neuem ein. Die Lösung enthält freie Essigsäure und Bromblei. Beim Erwärmen von 2 Atomen Brom mit 1 Mol. *essigs. Kali* in wässeriger Lösung (in verschlossenen Röhren) zuerst auf 100° wurde viel Kohlensäure frei; die noch freies Brom enthaltende Lösung entwickelte auf Zusatz von schwefligs. Natron ein mit grüngesäumtem Rand brennbares Gas von ätherischem Geruch, welches Chapman und Smith für Methylbromid halten und wonach sie die Zersetzungsgleichung :

$$C_2H_3KO_2 + 2\,Br = KBr + CO_2 + CH_3Br$$

(1) Jahresber. f. 1860, 257. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 342. — (3) Jahresber. f. 1861, 462. — (4) Jahresber. f. 1861, 347. — (5) Chem. Soc. J. [2] VII, 185; Chem. News XIX, 175; Zeitschr. Chem. 1869, 431.

aufstellen. Gleichzeitig wurden Spuren einer ölartigen Flüssigkeit bemerkt (GH_2Br_2?) und freie Essigsäure, welche letztere der vollständigen Einwirkung eine Grenze setzt.

Chlor und Brom auf fette Säuren.

In gleicher Weise, nur rascher, wirkt Chlor auf wässerige Lösung von essigs. Kali ein und unter den Producten tritt GH_2Cl_2 auf. Die gleichzeitig entstehende freie Säure verhindert die weitere Einwirkung des Chlors.

Eine wässerige Lösung von *baldrians.* Kali mischt sich mit Brom; beim Erwärmen, namentlich schnell im Sonnenlicht, entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich mehr oder weniger bromirtes Butylbromid, hauptsächlich $G_4H_8Br_2$.

Wasserentziehung organischer Stoffe.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (1) haben einige Versuche über die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf organische Körper beschrieben.

Werden secundäre *Formamide* (des Aethyls, Amyls und anderer Alkoholradicale) mit Zinkchlorid behandelt (wie?), so entstehen die durch ihren Geruch und ihre Zersetzung mit Säuren zu erkennenden *Isocyanide* (Carbylamine), doch nur in geringer Menge. Chlorzink zersetzt die *Oxalätherarten* beim Erwärmen unter Bildung von oxals. Zinkoxyd. Der Oxalsäure-Aethyläther liefert hierbei Salzsäure und Aethylen, der Amyläther Amylen und dessen Polymere, der Methyläther eine Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe, die theils gasförmig, theils condensirbar sind und wahrscheinlich der Formel G_nH_{2n} entsprechen.

Nitrosokörper.

A. Baeyer (2) hat einige Bildungsweisen und Verwandlungen der *Nitrosokörper* besprochen. Ihre Entstehung scheint wesentlich durch das Vorkommen der *Imidogruppe* (NH) in der Muttersubstanz bedingt zu sein, welche mit salpetriger Säure zunächst sich nach folgender Gleichung umsetzt:

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 20; Chem. Centr. 1869, 280. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 682; Zeitschr. Chem. 1870, 215.

Nitroso-körper.

$$RNH + N\Theta . \Theta H = RNN\Theta + H_2\Theta,$$

während die *Amidokörper* bei gleicher Einwirkung in *Diazokörper* übergehen :

$$RNH_2 + N\Theta . \Theta H = RN . N . \Theta H + H_2\Theta.$$

Baeyer entwickelt für die *Nitrosokörper* folgende Regeln.

1) Nur diejenigen Imidokörper liefern Nitrosoderivate, welche einen basischen Character haben, z. B. Diäthylamin, Diglycolamidsäure u. s. w.

2) Die Nitrosogruppe ($N\Theta$) kann in Verbindung mit dem Stickstoff der Imidogruppe verbleiben, z. B. kann Diäthylamin $N(\Theta_2H_5)_2H$ in Nitrosodiäthylamin $N(\Theta_2H_5)_2N\Theta$ übergehen.

Baeyer theilt hierzu ein neues Beispiel mit. Behandelt man *Hydrazobenzol* in weingeistiger Lösung mit salpetriger Säure, wobei man fortwährend durch Eisstücke abkühlt, so scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab, die beim Erwärmen unter leichter Verpuffung in Stickoxyd und reines Azobenzol zerfallen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Zersetzung theilweise. Baeyer vermuthet, daſs das Product *Nitrosoazobenzol* $\Theta_6H_5-\underset{\displaystyle N\Theta}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle N\Theta}{\underset{|}{N}}-\Theta_6H_5$ sei.

3) Die Nitrosogruppe verläſst den Stickstoff und vereinigt sich mit dem Kohlenstoff.

Malonylharnstoff	1) Product	2) Phase
$\left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ \Theta_3\Theta_2H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}NH \\ NH\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ \Theta_3\Theta_2H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}NH \\ N . N\Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ \Theta_3\Theta_2H(N\Theta)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}NH \\ NH.\end{matrix}$

4) Die Nitrosogruppe tritt zunächst in die Amidogruppe ein, giebt aber dann zur Entstehung anderer Verbindungen Veranlassung. Es scheint hierher das *Nitrosooxindol* zu gehören, welches gar keine Aehnlichkeit mit anderen Nitrosokörpern hat, und daher wahrscheinlich gar nicht mehr die Gruppe $N\Theta$ enthält.

Säurechloride.

C. Friedel (1) hat gefunden, dafs wenn man über ein Gemenge von Benzoësäure und wasserfreier Phosphorsäure, das auf 200° erhitzt ist, einen Strom trockener Salzsäure leitet, *Benzoylchlorid* (2) in ansehnlicher Menge auftritt. (20 Grm. Benzoësäure gaben 15 Grm. Benzoylchlorid.) In gleicher Weise erhielt Er durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemisch von Eisessig und Phosphorsäure-Anhydrid unter 160° Acetylchlorid.

Er glaubt hierdurch die Einwirkung der Salzsäure auf ein Gemenge von Alkohol und Säurehydrat, wobei bekanntlich leicht Aetherbildung stattfindet, erklären zu können, indem er annimmt, auch hierbei entstehe ein Chlorid des Säureradicals, welches sich aber sofort mit dem Alkohol wieder umsetze. Bekanntlich erleichtert indessen nicht nur die Salzsäure, sondern jede starke Säure, namentlich Schwefelsäure, die Aetherbildung schwacher Säuren.

Bromsalpetrige Säure und Amidokörper.

L. de Koninck (3) hat das Verhalten der *bromsalpetrigen Säure* NΘBr gegen *Amidokörper* untersucht. Es entstehen hierbei *Diazo*körper, wie bei der Einwirkung der salpetrigen Säure. Aus in Wasser vertheiltem salpeters. Anilin wurde nämlich ein Salz des Diazobenzols erhalten. Eine alkoholische Lösung von Anilin bildete auf Zusatz von bromsalpetriger Säure (in Alkohol gelöst) krystallisirtes *Diazoamidobenzol*. de Koninck betrachtet hiernach die bromsalpetrige Säure als Bromid der salpetrigen Säure.

Gährung des Methylalkohol.

A. Béchamp (4) erhielt aus einer Mischung von 120 Grm. durch Destillation über Kalk gereinigtem *Holzgeist*, 14 Liter Wasser, 22 Grm. frischer Kalbsleber (ent-

(1) Compt. rend. LXVIII, 1557; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 80, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 488. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 312. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 122; Zeitschr. Chem. 1869, 199; Bull. soc. chim. [2] XII, 240. — (4) Compt. rend. LXIX, 210.

sprechend 4,6 Grm. Trockensubstanz) und 250 Grm. Kreide von Sens nach neunmonatlichem Stehen hauptsächlich Essigsäure (96 Grm. krystallisirtes essigs. Natron), etwa 6 Grm. riechende und flüchtige fette Säuren, nebst wenig Ameisensäure; 56 Grm. Holzgeist waren unverändert geblieben.

Gährung des Weingeistes.

A. Béchamp hatte früher (1) gefunden, dafs der Weingeist durch Einwirkung der Mycrozyma der Kreide vorherrschend *Capronsäure* liefert. In neuen Versuchen (2) fand Er, dafs 320 CC. absoluter Weingeist, 16 Liter Wasser und 40 Grm. frische Kalbsleber (= 8,25 trockene Substanz) nach $5^1/_2$ Monat 15 Grm. bei 200 bis 210° übergehende Capronsäure geliefert hatten. Nach der Gährung betrug das Gewicht der trockenen Leber noch 4,75 Grm.; sie zeigte unter dem Mikroscop noch die unveränderten Mykrozyma's wie die frische Leber und wenige Bacterien.

Gährung des Glycerins.

A. Béchamp (3) liefs eine Mischung von 250 Grm. gereinigtem Glycerin, 125 Grm. Kreide von Sens, 30 Grm. frischgehacktes und gewaschenes Hammelfleisch (= 6,5 Grm. Trockensubstanz) und 3000 CC. Wasser in einem mit Gasleitungsrohr geschlossenen Gefäfs bei 35 bis 40° stehen. Das sich langsam entwickelnde Gas bestand wesentlich aus Kohlensäure und etwas Wasserstoff. Nach Verlauf von acht Monaten waren noch 80 Grm. Glycerin unverändert; es zeigten sich unter dem Mikroscop Mykrozyma's der Kreide und Bacterien. Aus mehreren Darstellungen, bei welchen im Ganzen 450 Grm. Glycerin zersetzt wurden, erhielt Béchamp folgende Producte :

148 Grm. absolut. Weingeist, 8 Grm. Essigsäure, 32 Grm. bei 138 bis 144° siedende Säure (Propionsäure), 53 Grm. Buttersäure (zwischen 158 und 165 übergehend), 21 Grm. Valeriansäure und 18 Grm. Capronsäure.

---

(1) Jahresber. f. 1868, 430. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1567. — (3) Compt. rend. LXIX, 669; Zeitschr. Chem. 1869, 663.

Cyanverbindungen. Hydrate der Blausäure.

Gautier (1) stellte sich Mischungen von Blausäure mit $^{1}/_{4}$, $^{1}/_{2}$, 1, $^{3}/_{2}$, 2, 3, 4, 5, 10 Wasser dar, liefs diese in Kältemischungen erstarren und bestimmte deren Gefrier- resp. Schmelzpunkt. Indem Er weiter die Flüssigkeit von der noch festen Masse abgofs und deren weiteren Schmelzpunkt bestimmte, gelangte Er zu folgenden Resultaten : 1) Keine der vorher krystallisirten Flüssigkeiten hat einen constanten Schmelzpunkt; 2) eine geringe Quantität Wasser genügt, diesen Punkt wesentlich zu verändern; 3) der Schmelzpunkt sinkt zuerst bei successivem Wasserzusatz bis incl. zur Mischung von 2 Mol. Blausäure mit 1 Mol. Wasser, um alsdann mit dem weiteren Zusatz von Wassermengen wieder zu steigen. Denkt man sich die Beziehungen zwischen Wasserzusatz und Aenderungen des Schmelzpunktes graphisch dargestellt (Abscisse zugesetzte Quantität Wasser, Ordinate Schmelzpunkt), so gelangt man zu einer aus drei Zweigen bestehenden Curve. Der erste, abwärts gehende Zweig beginnt mit dem geometrischen Ort des Schmelzpunktes der reinen Blausäure und endigt in dem geometrischen Ort des Schmelzpunktes der Verbindung ($\text{ЄNH} + H_2\Theta$). Dieser Punkt dient zugleich als Anfangspunkt des ziemlich rasch aufwärts steigenden zweiten Zweiges, welcher in dem geometrischen Ort der Verbindung ($\text{ЄHN} + 2H_2O$) endigt; hier bricht sich die Curve, um erst langsam zu steigen, dann rascher bis zum geometrischen Ort des Schmelzpunktes des reinen Wassers. Gautier betrachtet es als nicht unmöglich, dafs zwei engere Verbindungen von den Formeln : ($\text{ЄHN} + H_2\Theta$) und ($\text{ЄHN} + 2H_2\Theta$) wirklich existiren. Die Verbindung $2\,\text{ЄHN} . 3\,H_2\Theta$, welche dem Maximum der Contraction beim Behandeln von wasserfreier Blausäure mit Wasser entspricht (2), liefse sich dann erklären, als entstanden aus der Addition des Mono- und Di-

(1) Ann. ch. phys. [4] XVII, 103; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 161. — (2) Vgl. Bussy und Buignet, Jahresber. f. 1864, 69.

hydrats. Sie findet ihr Analogon in der Verbindung von der Formel 2 GHN . 3 BrH. Gautier findet die zersetzende Wirkung des Wassers auf Blausäure aufserordentlich schwach.

Bromwasserstoffverbindung der Blausäure.

Gautier (1) hat eine Verbindung der Blausäure mit Bromwasserstoffsäure in analoger Weise wie die salzs. Verbindung erhalten. Er giebt ihr die Formel 2 N(GH)''' 3 HBr und widerlegt damit eine Angabe von Gal (2) über diesen Gegenstand. Sie ist farblos, krystallinisch, ohne Geruch, über 100° nicht ohne theilweise Zersetzung in die beiden Componenten flüchtig, sehr hygroscopisch und an der Luft eine braune Farbe annehmend. Sie wird durch Wasser und Alkohol zersetzt und ist in Aether unlöslich. Durch die Einwirkung auf Kupferoxyd wird Kupferbromid und Blausäure gebildet.

Polymere Cyanwasserstoffsäure.

Gautier (3) erhielt durch vorsichtiges Erwärmen von Cyansilber mit der Verbindung von Jodwasserstoffsäure und Blausäure neben gelblich-grünem Jodsilber eine graue Masse, ohne irgend welche Gasentwickelung. Obgleich Er die entstandene graue Masse ihrer Unlöslichkeit in Alkohol, Aether, Chloroform, Wasser u. s. w. wegen nicht näher untersucht hat, glaubt Er doch eine *polymere* Modification der Blausäure annehmen zu können. Einmal gebildet ist es ein Körper von grofser Beständigkeit, der bei 180° sich nicht zersetzt. Bei Anwendung der Verbindung von Salzsäure mit Blausäure an Stelle der jodwasserstoffs. Verbindung, destillirt beim Erhitzen Blausäure vollständig über. Eben so wenig gelang es Gautier, durch Vermischen sehr concentrirter alkoholischer Lösung von Cyankalium und salzs. Blausäure diese Verbindung zu erhalten.

Azulmin (Azulmsäure).

Gautier (4) untersuchte die röthlich-schwarze Masse (Azulmin), welche sich durch langes Stehenlassen einer,

(1) Ann. chim. phys. [4] XVII, 141. — (2) Jahresber. f. 1865, 290. — (3) Ann. chim. phys. [4] XVII, 157. — (4) Ann. chim. phys. [4] XVII, 158.

Azulmin (Azulmsäure).

mit etwas Wasser und einer Spur Ammoniak oder eines Alkali's versetzten Blausäure bildet. Gautier unterscheidet darin fünf verschiedene Theile : 1) einen bei 100° flüchtigen Theil, welcher etwas Wasser, Ammoniak und Cyanammonium enthält; 2) einen in Alkohol von 99 pC. mit rother Farbe löslichen Theil, der daraus in Büscheln krystallisirt; 3) einen in genugsam verdünnter Kalilauge löslichen Theil, welchen man durch Filtration trennt. Man erhält dadurch eine sehr braune Lösung, aus welcher nach einiger Zeit Salzsäure leichte Flocken niederschlägt, während in der Lösung ein oder mehrere stickstoffhaltige Körper bleiben. Weitaus die gröfste Menge bildet 4) eine braunschwarze, unkrystallinische, nicht hygroscopische Masse, unlöslich in kaltem oder warmem Wasser, in Alkohol, in verdünnten Säuren und verdünnter Kalilauge, sehr wenig löslich in dem Monohydrat der Essigsäure. Sie giebt mit concentrirter Kalilauge eine dunkelbraune Lösung und wird daraus durch Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, sogar durch Kohlensäure gefällt. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der Salpetersäure des Handels, in concentrirter Schwefelsäure und wird durch viel Wasser daraus abgeschieden. Ihre Lösung in Säuren erzeugt mit salpeters. Silberoxyd, ebenso mit einem Quecksilbersalz einen braunen, mit einem Kupfersalz einen grünen, mit einem Bleisalz einen weifsen Niederschlag. Keiner dieser Niederschläge ist krystallinisch. Die salpeters. Lösung ändert sich beim Erhitzen, unter Entbindung von salpetriger Säure. Die schwefels. Lösung verändert sich erst beim Erhitzen über 200°. Die Masse selber ist unveränderlich bei 130° und wahrscheinlich bei noch viel höherer Temperatur. Durch langes Kochen mit Wasser kann sie sich mit unlöslichen Basen, wie Zinkoxyd und Magnesia, zu Salzen vereinigen. Gautier giebt ihr die Formel $Θ_8H_8N_8Θ$. Als fünften Theil erwähnt Gautier eine kleine Menge eines Körpers von pechartiger Consistenz, unlöslich in concentrirten Säuren. Gautier verdreifacht die empirische

Formel $\Theta_3H_3N_3\Theta$ (Azulmsäure), weil nämlich die Zusammensetzung des Silberniederschlags der Formel $\Theta_9H_8AgN_9\Theta_3$ entspricht, und giebt dem Azulmin (Azulmsäure) die Constitutionsformel :

$$\left[N\begin{cases}\Theta\Theta \\ H\end{cases}, 2\ N\Theta H\right]^3,$$

indem er darin eine polymere Cyanwasserstoffsäure annimmt.

Polymeres Cyanbromid.

A. Eghis (1) erhielt durch 8- bis 10stündiges Erhitzen von frisch aus Cyanquecksilber und Brom bereitetem Cyanbromid auf 130 bis 140° in zugeschmolzenen Röhren ein *polymeres Cyanbromid.* Die farblosen wasserhellen Krystalle des Cyanbromids verwandeln sich hierbei in eine amorphe, von freiem Brom gelblich gefärbte Masse. Es wird hierbei etwas Cyan frei und eine gewisse Menge gewöhnliches Cyanbromid bleibt unverändert.

Reiner erhält man das Product, wenn man das Cyanbromid in Gegenwart von absolutem Aether der Digestion unterwirft. Das so erhaltene amorphe weiſse Pulver ist unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Schmelzpunkt über 300°, Siedepunkt noch höher. Es scheint nicht ohne Zersetzung flüchtig zu sein. Der Bromgehalt ist annähernd der gleiche, wie im Cyanbromid. Eghis glaubt, daſs dem neuen Producte die Formel Cy_3Br_3 zukomme, da dasselbe, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft (unter Entwickelung von Bromwasserstoff), als auch beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in zugeschmolzenen Röhren, in Cyanursäure übergeht.

Cyansilber-ammoniak.

W. Weith (2) erhielt beim Behandeln der Cyanüre mit ammoniakalischer Silberlösung oder beim Erhitzen von Cyansilber mit Ammoniak eine Verbindung von der Formel

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 159; Zeitschr. Chem. 1869, 376; Bull. soc. chim. [2] XII, 352. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 380.

$GNAg . NH_3$ in zolllangen, klinorhombischen Tafeln, welche eine Combination von Prisma und Basisfläche darstellen; häufig treten aufserdem noch Domenflächen auf. Sie sind farblos und haben eine täuschende Aehnlichkeit mit Gypsblättchen. Für sich leicht zersetzbar, kann die Verbindung stundenlang mit Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Doppelcyanverbindungen.

P. Weselsky (1) beschreibt die früher (2) nur kurz erwähnten *Doppelcyanide* jetzt ausführlich.

Baryumsilbercyanür, $BaCy_2 . 2 AgCy . H_2O$. — Es wurde dargestellt durch Einleiten von Blausäure in eine Mischung von kohlens. Silberoxyd und kohlens. Baryt (im Ueberschufs), wobei das Gefäfs mit der Mischung in einem Wasserbad stand, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung, Abfiltriren und Verdunsten in gelinder Wärme. Es bildet warzenförmig vereinigte, fast farblose Krystalle, mit bei 100° entweichendem Krystallwasser.

Baryumzinkcyanür, $BaCy_2 . ZnCy_2 . 2 H_2O$, wurde aus einem Gemisch von Zinkvitriol und kohlens. Baryt durch Behandlung mit Blausäure erhalten. Farblose, aufserordentlich schöne voluminöse Krystalle, die einen Durchmesser von einem halben Zoll erreichen können. Beim Liegen an der Luft zersetzen sie sich allmälig und überziehen sich mit einer pulverigen Schichte von kohlens. Baryt.

Baryumpalladiumcyanür, $BaCy_2 . PdCy_2 . 4 H_2O$ (schon von Rösler (3) beschrieben), erhalten aus Cyanpalladium, kohlens. Baryt und Blausäure. Mit Baryumplatincyanür isomorphe, schwach gelblich gefärbte Prismen.

Baryumnickelcyanür, $BaCy_2 . NiCy_2 . 3 H_2O$. — Unter Anwendung von Nickelvitriol erhalten. Sehr schöne Krystalle von der Farbe des sauren chroms. Kali's.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 588; Wien. Acad. Ber. (zweite Abthl.) LX, 261; Zeitschr. Chem. 1871, 16. — (2) Jahresber. f. 1868, 313. — (3) Jahresber. f. 1866, 291.

Doppelcyanverbindungen.

Baryumkupfercyanür, $BaCy_2 . Cu_2Cy_2 . H_2O$. — Unter Anwendung von Kupfervitriol erhalten. Grofse farblose, der Zinkverbindung ähnliche Krystalle, die, an der Luft liegend, allmälig einen grünen Ueberzug erhalten. (Das aus der Mutterlauge in asbestähnlichen Krystallen anschiefsende Salz wurde nicht näher untersucht.) — *Baryumcadmiumcyanür*, $2 (BaCy_2) . 3 (CdCy_2) . 10 H_2O$. — Das völlig farblose und gut krystallisirte Salz, am Besten bei Anwendung des Cadmiumsulfats erhalten, ist das am Leichtesten zersetzliche von den genannten Salzen. — *Kobaltidcyanbaryum*, $Ba_3Co_2Cy_{12} . 20 H_2O$. — Zu seiner Darstellung wurde Kobaltvitriol benutzt. Lichtgelbe Krystalle (1) durch langsames Verdunsten erhalten. Durch doppelte Umsetzung wurden hieraus folgende Salze dargestellt : *Natriumkobaltcyanid*, $Na_6Co_2Cy_{12} . 4 H_2O$. — Farblose durchsichtige voluminöse Krystalle von mehr als einem halben Zoll Durchmesser. — *Ammoniumkobaltcyanid*, $(NH_4)_6Co_2Cy_{12}$. — Grofse und rein entwickelte Krystalle in Form geschobener Tafeln, mit einem Stich ins Gelbe. — *Phenylammoniumkobaltcyanid*, $(C_6H_8N)_6Co_2Cy_{12}$. Die Krystalle sind von aufserordentlicher Schönheit und können 3 bis 4 Zoll Durchmesser erreichen. Sie sind selten ganz farblos und haben das Aussehen eines mehr oder minder gefärbten Rauchtopases. — *Toluylammoniumkobaltcyanid*, $(C_7H_{10}N)_6Co_2Cy_{12} . 4 H_2O$. — Salpeterähnliche, fast farblose Krystalle. Weselsky ermittelte aus der Ammonium- und Phenylammoniumverbindung durch Glühen der bei 100° getrockneten Substanz, successive in einem Luft-, Sauerstoff- und Wasserstoffstrom, wobei Kobalt metallisch zurückbleibt, das Aequivalent des letzteren = 29,48. Nach der Methode der Aequivalentbestimmung des Kobalts, deren sich Winkler (2) bediente, wobei dieser 29,496 fand, erhielt

(1) Vgl. Zwenger, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 481. — (2) Jahresber. f. 1867, 289.

Weselsky die Zahl 29,42. — *Strontiumkobaltcyanid*, $Sr_3Co_2Cy_{12} . 20 H_2O$, entspricht genau der Baryumverbindung, ist in Wasser sehr löslich und bildet aufserordentlich grofse solide Krystalle.

Doppelcyanverbindungen.

Weselsky hat weiter eine zweite Reihe von Kobaltidcyanverbindungen dargestellt und untersucht, welche im Ganzen drei Metalle oder diese ersetzende Radicale enthalten. Sie werden allgemein erhalten, indem man gemischte Lösungen der entsprechenden Doppelcyanide mit einander krystallisiren läfst. Die Verbindungen sind sämmtlich von der gröfsten Krystallisationsfähigkeit und schwach gelblich gefärbt.

Natriumammoniumkobaltcyanid, $(NH_4)_4Na_2Co_2Cy_{12}$. — Die Verbindung ist eine der schwerlöslichsten dieser Reihe und wasserfei. — *Kaliumkobaltcyanid* und *Ammoniumkobaltcyanid* sind isomorph und krystallisiren in wechselnden Verhältnissen mit einander. — *Calciumammoniumkobaltcyanid*, $Ca_2(NH_4)_2Co_2Cy_{12} . 20 H_2O$. — *Calciumkaliumkobaltcyanid*, $Ca_2K_2Co_2Cy_{12} . 18 H_2O$. — *Strontiumammoniumkobaltcyanid*, $Sr_2(NH_4)_2Co_2Cy_{12} . 20 H_2O$. — *Strontiumkaliumkobaltcyanid*, $Sr_2K_2Co_2Cy_{12} . 18 H_2O$. — *Baryumammoniumkobaltcyanid*, $Ba_2(NH_4)_2Co_2Cy_{12} . 2 H_2O$. — *Baryumkaliumkobaltcyanid*, $Ba_2K_2Co_2Cy_{12} . 22 H_2O$. — *Baryumlithiumkobaltcyanid*, $Ba_2Li_2Co_2Cy_{12} . 30 H_2O$. — *Toluylphenylammoniumkobaltcyanid*, $[(C_7H_{10}N)_4(C_6H_8N)_2]Co_2Cy_{12} . 3 H_2O$. — Durch Zersetzung gleicher Theile einer Baryumkobaltcyanidlösung einerseits mit schwefels. Anilin, andererseits mit schwefels. Toluidin und Verdunstenlassen des vereinigten Filtrats in grofsen, zu Drusen verwachsenen, beryllartig gefärbten, leicht verwitternden Krystallen erhalten.

Weselsky hat weiter noch folgende Doppelcyanverbindungen erhalten :

Baryumkobaltcyanid-Barythydrat, $Ba_3Co_2Cy_{12} . BaH_2O_2$, durch Verdunstenlassen einer Lösung von Baryumkobaltcyanid, versetzt mit überschüssiger klarer Aetzbarytlösung,

Doppelcyanverbindungen.

unter der Luftpumpe. Grofse, schwach gelblich gefärbte Krystalle von unbeständigem Character. Nicht umkrystallisirbar ohne theilweise Zersetzung. *Baryumkobaltcyanid-Chlorbaryum*, $Ba_3Co_2Cy_{12} . BaCl_2 . 16 H_2O$. — Krystallisirenlassen einer gemischten Lösung von Baryumkobaltcyanid mit Chlorbaryum. Platten und Tafeln. *Phenylammoniumkobaltcyanid - Phenylammoniumoxydhydrat*, $(C_6H_8N)_6Co_2Cy_{12} . 2(C_6H_9NO)$. — Durch Sättigen einer Lösung von Phenylammoniumkobaltcyanid mit Anilin in der Wärme und nachheriges Erkaltenlassen. Das überschüssig aufgenommene Anilin scheidet sich hierbei wieder ab und die davon befreite klare Flüssigkeit giebt unter der Luftpumpe eine schwach gefärbte Krystallisation voluminöser verwachsener Prismen. Die Verbindung ist leicht zersetzlich in ihre Componenten und die wässerige Lösung derselben theilt mit den Lösungen des Phenylammoniumkobaltcyanids, sowie des Toluylammoniumkobaltcyanids die Eigenschaft, eine saure Reaction zu besitzen.

Rhodansilber mit Ammoniak.

W. F. Gintl (1) hat die Krystallblättchen untersucht, welche auf Zusatz einer genügenden Ammoniakmenge zu der Lösung des Silberrhodanids in Rhodankalium oder Rhodanammonium entstehen. Dieselben wurden bis jetzt für Silberrhodanid angesehen, sind aber nach Gintl die Ammoniakverbindung des Silberrhodanids und besitzen die Zusammensetzung $CNSAg + NH_3$. Das Material zur Analyse wurde in der Art dargestellt, dafs zu einer mit Ammoniak in gröfserem Ueberschusse versetzten Silbernitratlösung eine Auflösung von Kaliumrhodanid so lange zugeträufelt wurde, als noch eine Ausscheidung jener glänzenden Krystallschüppchen stattfand. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit ammonhaltigem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier rasch abgeprefst und sofort in ein wohlverschliefsbares Gefäfs gebracht.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 474.

Rhodansilber mit Ammoniak.

Dieselben Krystalle entstehen auch beim Auflösen von frisch gefälltem Silberrhodanid in warmem überschüssigem Ammoniak beim Erkalten. Man kann der Verbindung den Namen *Argyrammoniumrhodanid* beilegen und ihre Formel schreiben : $\mathrm{GNS.NH_3Ag}$. Sie ist unbeständig und verliert schon beim Liegen an der Luft ihren Ammoniakgehalt vollständig. Noch rascher findet diese Veränderung durch Einwirkung von Wasser statt. Ammoniak löst die Verbindung namentlich beim Erwärmen in grofser Menge auf, beim Verdünnen mit Wasser entsteht wieder eine Abscheidung von Silberrhodanid.

Dieselben Krystalle wurden mit demselben Resultat auch von W. Weith (1) untersucht.

Ferrocyanide.

Wyrouboff (2) hat sich mit den *Ferrocyanmetallen* in chemischer und namentlich in krystallographischer Hinsicht beschäftigt. Die Salze wurden in der Regel durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit den Metalloxyden oder kohlens. Salzen dargestellt. Um deutliche Krystalle namentlich leicht löslicher Salze zu erhalten, empfiehlt Wyrouboff folgendes Verfahren (von Scacchi). Die concentrirte warme Lösung wird in dem Krystallisationsgefäfs mit einem Blatt Filtrirpapier und überdiefs mit einer grofsen Glasplatte bedeckt. Nachdem sich die untere Fläche der Glasplatte mit Wassertropfen bedeckt hat, dreht man sie um, und wiederholt diefs fünf- bis sechsmal, ohne das Gefäfs zu erschüttern.

Ferrocyanstrontium, $\mathrm{Cy_6FeSr_4}$, $\mathrm{15\,H_2\Theta}$, ist in Wasser äufserst leicht löslich, wird aber beim Erkalten einer heifsen Lösung auf 8 bis 10° in sehr schönen klinorhombischen Krystallen erhalten. Es giebt leicht übersättigte Lösungen.

Ferrocyannatrium, $\mathrm{Cy_6FeNa_4}$, $\mathrm{12\,H_2\Theta}$, läfst sich, da es schwerer löslich als das Kaliumsalz ist, durch doppelten

(1) Aus Ber. der naturforsch. Gesellsch. v. Zürich, 1868, 267 in Zeitschr. Chem. 1869, 380. — (2) Ann. chim. phys. [4] XVI, 280; Bull. soc. chim. [2] XII, 98; Zeitschr. Chem. 1869, 369.

Ferrocyanide. Austausch desselben mit einem beliebigen Natronsalz darstellen. Das von Martius (1) beschriebene Doppelsalz von Ferrocyankalium mit Kali- und Natronnitrat konnte Wyrouboff nicht erhalten; Er hält es deshalb für ein bloſses Gemenge. Das Natriumsalz bildet sehr gut ausgebildete durchsichtige Krystalle.

Ferrocyanlithium, Cy_6FeLi_4, $9\,H_2\Theta$, ist äuſserst zerflieſslich, daher der Wassergehalt unsicher bestimmbar.

Ferrocyanbaryum, Cy_6FeBa_4, $6\,H_2\Theta$, wurde durch doppelten Austausch aus dem Kaliumsalz mit einem groſsen Ueberschuſs eines Baryumsalzes dargestellt. Es braucht zur Lösung etwa 1000 Th. Wasser bei 15° und 100 Th. bei 75°. Krystallsystem monoklinisch, a : b : c : 1,0017 : 1 : 0,9536. Axenwinkel ac = 72°48′.

Ferrocyankalium, Cy_6FeK_4, $3\,H_2\Theta$. Dieses Salz wird allgemein als dem quadratischen Krystallsystem angehörig betrachtet; Wyrouboff fand, daſs kleine, aber vollkommen durchsichtige Krystalle, die man aus einer mit neutralem chroms. Kali·versetzten Lösung des Salzes erhält, dem monoklinischen System angehören: a : b : c = 0,401 : 1 : 0,395; Axenwinkel ac = 89°27′. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroscop optisch zweiachsig; die scheinbare optische Einachsigkeit der gewöhnlichen Krystalle dieses Salzes erklärt Wyrouboff durch die Annahme der Uebereinanderlagerung von Lamellen, in denen die Ebene der optischen Achsen der einen auf denen der anderen senkrecht stehen.

Ferrocyancalcium, Cy_6FeCa_4, $12\,H_2\Theta$. — Es löst sich bei 90° in 0,66 Th. Wasser, krystallisirt leicht und schön im Vacuum, doch verwittern die Krystalle schon bei 25 bis 30°; bei 100° gehen $11^1/_2$ Mol. Wasser weg, der Rest erst bei beginnender Zersetzung. Krystallsystem triklinisch:

(1) Jahresber. f. 1866, 287.

Ferrocyanide.

a : b : c = 1,2524 : 1 : 0,5345; Axenwinkel : bc = 77°12′; ac = 75°32′; ab = 43°6′.

Ferrocyanstrontium, Cy_6FeSr_4, 8 $H_2\Theta$, wurde durch Krystallisation des oben beschriebenen Strontiumsalzes aus ferrocyanlithiumhaltiger Lauge durch Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum erhalten. Es bildet schöne triklinische Krystalle : a : b : c = 0,6753 : 1 : 0,2529; Axenwinkel : bc = 84°42′; ac = 88°34′; ab = 63°38′.

Ferrocyanthallium, Cy_6FeTl_4, 2 $H_2\Theta$. Durch doppelten Austausch dargestellt, erhält man es bei langsamem Erkalten in kleinen äufserst glänzenden Krystallen des triklinischen Systems : a : b : c = 1,2562 : 1 : 0,547; Axenwinkel : bc = 89°23′; ac = 80°21′; ab = 76°20′.

Ferrocyanrubidium, Cy_6FeRb_4, 2 $H_2\Theta$, ist dem vorhergehenden Salz isomorph. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als seinem gleichen Gewicht Wasser löslich.

Wyrouboff bemerkt noch, dafs bei dem Kochen von Ferrocyankalium mit Salmiak die Zersetzung nach folgender Gleichung stattfinde (?) :

$$2\,Cy_6FeK_4 + 8\,ClNH_4 + 3\,H_2\Theta = 6\,CyNH_4 + Cy_6Fe_2,\,3\,H_2\Theta + 8\,KCl + 2\,NH_4.$$

Der Körper Cy_6Fe_2, 3 $H_2\Theta$ schlage sich als äufserst feines grünes Pulver nieder, das bei 100° getrocknet sich nicht verändere. Dasselbe grüne Pulver entstehe häufig aus den Ferrocyanverbindungen der Erdalkalimetalle, wenn sie in wässeriger Lösung der Luft ausgesetzt werden, unter Freiwerden von Blausäure. Die Krystalle sind in diesem Falle grün gefärbt und werden erst durch *zweimaliges* Umkrystallisiren gelb.

Ferrocyankobalt.

Eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Kobaltoxydul giebt, nach F. Curda (1), mit Ferrocyankalium einen schön grünen Niederschlag, der auf Zusatz eines

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 149; Zeitschr. Chem. 1869, 369; Bull. soc. chim. [2] XII, 351.

grofsen Ueberschusses von Ammoniak sich in ein rosenrothes krystallinisches Pulver $Cy_6FeGo_2 . 12 NH_3 + 9 H_2O$ verwandelt. Mit der Zeit verwandelt es sich in eine braune, in Säuren fast ganz lösliche Masse. Behandelt man die Krystalle mit viel Wasser, so erhält man sogleich eine dunkelgrüne Masse von der Zusammensetzung $Cy_6FeGo_2 . 8 NH_3 + 10 H_2O$.

Cyaneisenverbindungen.

G. Wyrouboff (1) bemerkt, dafs die Angaben von Reindel (2) über die Cyaneisenverbindungen mehrere Irrthümer enthalten. Zunächst bestreitet Er, dafs man durch doppelte Zersetzung zwischen einer Kupferoxydlösung und Ferrocyankalium im Allgemeinen einen kaliumhaltigen Niederschlag erhalte, aufser bei Anwesenheit eines grofsen Ueberschusses von Blutlaugensalz. Ferner enthalte das von Reindel beschriebene Salz $CfyNa_3K$ nicht 9 sondern 12 Mol. Krystallwasser; seine Form sei fast genau übereinstimmend mit der des *Natriumdoppelsalzes* $CfyNa_4 + 12 H_2O$.

Das aus Ferridcyankalium und salpeters. Natron erhaltene Salz $CfyKNa_2$ habe vielmehr die Formel $CfyK_2Na$ und stimme krystallographisch wesentlich mit dem Ferridcyankalium überein.

Reindel (3) erwiedert auf diese Bemerkungen, indem Er festhält, dafs das in der Kälte anschiefsende Ferridcyankaliumnatrium stets 2 At. Natrium auf 1 At. Kalium enthalte, wie denn auch das Kaliumstrontiumdoppelsalz auf 1 At. Kalium 2 Aeq. Strontium enthalte und durch Zerlegung mit schwefels. Natron das früher beschriebene Salz gebe. Er behauptet ferner, dafs eine Lösung von $CfyK_4$ mit $3 CuCl$ vollständig gefällt werde, sowie dafs bei Anwendung von mehr Kupferlösung ein Theil des Kupfers in Lösung bleibe.

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 98. — (2) Jahresber. f. 1867, 371; f. 1868, 301. — (3) Zeitschr. Chem. 1870, 147.

Ein sehr wichtiger Punkt wird bei diesen Discussionen vollständig unberücksichtigt gelassen. Bringt man nämlich die Ferrocyankaliumlösung allmälig zu der Kupferlösung, so ist der Niederschlag wesentlich verschieden von dem, welcher sich bildet, wenn die Kupferlösung allmälig zur Ferrocyankaliumlösung gefügt wird. Letzterer Niederschlag enthält stets Kalium, ersterer kann kalifrei sein.

Ferridcyansilber und Ammoniak.

W. F. Gintl (1) erhielt durch rasches Verdunsten einer Lösung von Ferridcyansilber in Ammoniakflüssigkeit eine Verbindung von Ferridcyansilber mit Ammoniak von der Zusammensetzung $Fe_2Cy_{12}Ag_6 + 3NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ in kleinen Krystallen (2). Diese besitzen nach dem Waschen und völligem Trocknen, das sie ohne Veränderung zu erleiden vertragen, einen ausgezeichneten Glanz und zeigen im reflectirten Lichte eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe, während sie im durchfallenden Lichte prächtig granatroth erscheinen. Sie sind ziemlich leicht zerreiblich und liefern ein dunkel orangerothes Pulver. Spec. Gewicht 2,42 bis 2,47 bei 14°,2. In kaltem wie in heifsem Wasser fast völlig unlöslich, wird diese Verbindung jedoch durch letzteres theilweise zersetzt, indem sie einen Theil ihres Ammoniakgehaltes abgiebt, welcher bei länger fortgesetztem Erhitzen auf die Ferridcyanverbindung reducirend wirkt. Verdünnte Säuren entziehen der Verbindung den gesammten Ammoniakgehalt. Durch concentrirte Säuren wird die Verbindung in derselben Weise wie Ferridcyansilber zersetzt. Kali- oder Natronlauge zersetzen die Verbindung schon in der Kälte unter Abscheidung von grauem Silberoxyd und Bildung eines Ferridcyanalkali's. Bei längerer Dauer der Einwirkung, noch leichter beim Erhitzen erfolgt

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 554; J. pr. Chem. CVIII, 109; Zeitschr. Chem. 1869, 702; Bull. soc. chim. [2] XIII, 424. — (2) Nach der Messung von v. Zepharovich [Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 797] gehören sie dem monoklinen Krystallsystem an; Axenverhältnifs a : b : c = 0,9994 : 1 : 0,7670; Axenwinkel ac = 85°25′.

eine weitere Zersetzung unter Abscheidung von Eisenoxyd und in Lösung geht Cyansilber-Cyanalkali.

Ferridcyansilber und Ammoniak.

Mit der eben beschriebenen Verbindung tritt, namentlich bei Einwirkung des Lichts oder beim Erwärmen, unter Entwickelung von Stickgas eine Verbindung von Ferrocyansilber mit Ammoniak in Gestalt eines weifsen Niederschlags auf (1), welche sich leicht durch Abschlämmen von den Krystallen der Ferridcyansilberverbindung trennen läfst. Dieser Körper entsteht auch direct aus der Ferridcyanverbindung, wenn man deren gelb gefärbte ammoniakalische Lösung erhitzt oder der Einwirkung des Lichts aussetzt.

Ferrocyansilber Ammoniak.

Die oben erwähnte, gleichzeitig mit Ferridcyansilber-Ammoniak auftretende Ferrocyansilber-Ammoniakverbindung wird nach W. F. Gintl auch erhalten (2), wenn man zu einer mit Ammoniak im Ueberschusse versetzten Lösung von Silbernitrat Ferrocyankalium zufügt. Es entsteht sofort ein schwerpulveriger weifser Niederschlag von deutlich krystallinischer Beschaffenheit, welcher selbst in kochendem Wasser äufserst schwer löslich ist und auch von einem gröfseren Ammoniaküberschufs nur sehr spärlich aufgelöst wird. Dieselbe Verbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Ammoniak auf feuchtes Ferrocyansilber. Ueber Aetzkalk getrocknet hat sie die Zusammensetzung $Cy_6FeAg_4 + 2NH_3 + 6H_2O$. Die Verbindung riecht schwach nach Ammoniak. Bei Temperaturerhöhungen auf 100° und wenig darüber bleibt ihre Farbe unverändert, diese geht jedoch bei weiterem Erhitzen in Braun, zuletzt in Schwarz über. Die Bildung des Ferrocyansilber-Ammoniaks steht im Widerspruch mit der Angabe Wittstein's (3), dafs das Ferrocyansilber sich in Aetzammoniak

(1) Vgl. Monthier im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 478. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 470. — (3) Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., IV, 427.

zu einer opalisirenden Flüssigkeit auflöse. (Vgl. unten die Angabe von Weith.)

Ferrocyansilber und Ammoniak.

W. Weith (1) fand, dafs die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ferrocyansilber (2) eine sehr geringe ist, eben so wenig gelang es Ihm, eine vollständige Zersetzung des Ferrocyansilbers mit Kalihydrat herbeizuführen. Die Zersetzung des Ferrocyansilbers gelingt vollständig, wenn dasselbe mit Ammoniakflüssigkeit gekocht wird und erfolgt nach der Gleichung $Cy_6FeAg_4 + 2NH_3 + H_2\Theta = Fe\Theta + 4AgCy + 2NH_4Cy$. Da man gewöhnlich als entscheidendes Merkmal des Ferrocyansilbers seine Unlöslichkeit in Ammoniakflüssigkeit angiebt, so kann die Unkenntnifs dieser Thatsache in der qualitativen Analyse leicht die Quelle von Irrthümern werden, namentlich bei Anwendung erwärmter Flüssigkeiten, oder bei selbst kurzem Stehenlassen des Ferrocyansilberniederschlags mit Ammoniakflüssigkeit.

Bringt man Ferrocyansilber mit ammoniakalischer Silbernitratlösung zusammen, so wird Eisenoxyd abgeschieden, in Lösung geht alles Cy als Cyansilber; ähnlich verhalten sich Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Berlinerblau u. s. w. Auch Kobaltidcyankalium, welches der Einwirkung des Quecksilberoxyds widersteht, macht hiervon keine Ausnahme, wenn man bei der Einwirkung eine Temperatur von 150° anwendet. Die Reaction ist immer so glatt, dafs sie zur quantitativen Bestimmung des Cyans verwendet werden kann. Man bedient sich hierbei geeignet zugeschmolzener Röhren, und erhitzt diese etwa vier bis fünf Stunden im Wasserbade.

Ferridcyanblei.

Gintl (3) hat gefunden, dafs das *Ferridcyanblei* nicht, wie Gmelin (4) angiebt, wasserfrei, sondern wasserhaltig an-

(1) Aus der Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. in Zürich 1868 in Zeitschr. Chem. 1869, 381. — (2) Vgl. H. Rose, Jahresber. f. 1862, 613. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 800. — (4) Gmelin's Handbuch III, 396.

schiefst ($Cy_{12}Fe_2Pb_3 + 16 H_2O$), nach dem Trocknen bei 110° aber wasserfrei ist. Aus kalkhaltigem Bleizucker dargestellt enthalten die Krystalle, ohne wesentliche Formveränderung, etwa 1 pC. Calcium. Nach den Messungen von v. Zepharovich gehören sie dem monoklinischen Krystallsystem an; Axenverhältnisse a : b : c = 1,0680 : 1 : 0,6658, Axenwinkel ac = 71° 32′ 33″.

Nitroprusside.

Fresenius (1) hatte gefunden, dafs der durch Cyankalium in überschüssiger Eisenoxydullösung entstehende Niederschlag annähernd die Zusammensetzung $FeCy_2$ hat, dafs jedoch stets Cyankalium in wechselnder Menge mitfällt. In neueren Versuchen ermittelte G. Städeler (2), dafs zur völligen Ausfällung des Eisenoxyduls (als schwefels. Salz angewendet) auf 1 Aeq. desselben 1,3135 Aeq. Cyankalium (Mittelzahl aus sechs Versuchen) erforderlich sind, was dem Verhältnifs von 3 : 4 Aeq. oder auch 4 : 5 sich nähert. In Betracht, dafs stark verdünnte Eisenoxydullösungen mit Cyankalium überhaupt keinen Niederschlag mehr geben und mithin mehr Cyankalium als zur Bildung des orangefarbigen Niederschlags nöthig ist, zugegeben wurde, nimmt Städeler das Verhältnifs von 4 : 5 als das wahrscheinlichere an, und giebt daher folgende Umsetzungsgleichung:

$$2(FeO . SO_3) + 5 KCy = 2(K_2O . SO_3) + Fe_2Cy_5K.$$

Der Niederschlag löst sich beim Erhitzen mit einer Lösung von salpetrigs. Kali leicht unter Abscheidung von *Eisenoxyd* auf und die Lösung enthielt reichliche Mengen von Nitroprussidkalium. Nach der Gleichung:

$$Fe_2Cy_5K + NO_2K = FeO + Fe(NO)Cy_5K_2$$

hätte man zwar die Abscheidung von *Eisenoxydul* erwarten sollen, aber die oxydirende Wirkung des salpetrigs. Kali's, als auch der Nitroprusside erklären das Auftreten

(1) Jahresber. f. 1858, 284. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 1; Zeitschr. Chem. 1869, 558; Bull. soc. chim. [2] XIII, 46.

Nitroprusside.

von Eisenoxyd vollkommen. Gleichzeitig wurde Ammoniak frei, wie diefs stets der Fall ist, wenn eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit salpetrigs. Kali und überschüssigem Alkali erwärmt wird :

$$9\,FeO + NO_2K + 2\,H_2O = NH_3 + KHO + 3\,Fe_3O_4.$$

In saurer Lösung wird dagegen Eisenoxydhydrat abgeschieden, unter Freiwerden von *Stickoxyd*. Die Nitroprusside wirken in *alkalischer Lösung* noch kräftiger oxydirend. Eine Eisenoxydullösung scheidet schon in der Kälte, beim Schütteln mit alkalisch gemachter Nitroprussidlösung, sämmtliches Eisen als Oxydhydrat ab (auf 1 Aequivalent Nitroprussidverbindung 3, 4 oder mehr Aequivalente Eisenoxydulsalz). Die Bildung von Nitroprussidsalzen findet ferner statt, wenn auch nur in geringem Maafse, durch 24 stündiges Stehenlassen, oder kurzes Erhitzen einer alten, durch die Einwirkung der Luft gelb und alkalisch gewordenen Ferrocyankaliumlösung mit salpetrigs. Kali.

Städeler widerlegt die Angabe Hadow's (1), dafs sich bei Erhitzen von Kalihydrat und Cyanwasserstoff mit Nitroprussidkalium neben salpetrigs. Kali Ferridcyankalium bilde, indem Er folgende, auf mafsanalytische Versuche gestützte Zersetzungsgleichung angiebt :

$$Fe(NO)Cy_5K_2 + KCy + 2\,KHO = NOOK + H_2O + FeCy_6K_4$$

Er weist weiter die Unnöthigkeit des Vorhandenseins von Quecksilberchlorid bei der Bildung des Nitroprussidkaliums, nach Hadow aus Ferridcyankalium, Quecksilberchlorid, Essigsäure unter Zusatz von salpetrigs. Kali nach, beides Thatsachen, welche die von Hadow für die Nitroprussidwasserstoffsäure aufgestellte Formel unwahrscheinlich machen. Die Versuche Städeler's ergeben, dafs diese Säure ein Product der Einwirkung der salpetrigen

(1) Jahresber. f. 1866, 289.

Nitroprusside.

Säure auf Ferridcyanwasserstoffsäure ist. Hiermit stimmt die Beobachtung Playfair's (1) überein, wonach bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium nur Anfangs sich Stickoxyd entwickelt, während dieses später so gut wie vollständig verschwindet und der Bildung einer reichlichen Menge Cyangas Platz macht. Städeler giebt hierfür die beiden Zersetzungsgleichungen an :

$$\mathrm{FeCy_6H_4 + N\Theta\Theta H = H_2\Theta + N\Theta + FeCy_6H_3}$$
$$\mathrm{FeCy_6H_3 + N\Theta\Theta H = H_2\Theta + Cy + Fe(N\Theta)Cy_5H_2}.$$

Städeler stellt eben so die Richtigkeit der Formel Weith's (2) für die Nitroprusside in Abrede. Er hebt gegen dieselbe hervor, dafs, da bei der Bildung der Nitroprusside aus Ferrocyankalium zuerst Ferridcyankalium entstehe, also das Eisen aus dem Zustand des Oxyduls in den Zustand des Oxydes übergehe, es nicht wahrscheinlich erscheine, dafs das angewendete Oxydationsmittel wieder eine Reduction herbeiführe. Gegen die Annahme eines Ferrocyanradicals neben einem Ferridcyanradical (wie es in Weith's Formel liegt $\left.\begin{matrix} 5\,\overset{''}{\mathrm{Fe}}\mathrm{Cy_6} \\ \mathrm{(N\Theta)_5\overset{'''}{Fe}Na_{12}} \end{matrix}\right\} + 10\,\mathrm{H_2\Theta}$) spricht auch die Angabe Playfair's, dafs ein Strom Chlorgas in der Lösung der Nitroprusside keine Veränderung hervorbringt. Eben so wenig erleidet, entgegen den Angaben von Cloëz und Guignet (3), eine angesäuerte Lösung von Nitroprussidnatrium durch übermangans. Kali eine Zersetzung. Endlich spricht auch das von Städeler beobachtete bedeutende Oxydationsvermögen der Nitroprusside gegen das Vorhandensein von Ferrocyan. Städeler giebt an, dafs das von Feldhaus (4) empfohlene und von Weith zur Bestimmung der salpetrigen Säure befolgte Verfahren leicht zu Irrthümern führen könne. Er selber

(1) Jahresber. f. 1849, 293. — (2) Jahresber. f. 1868, 308. — (3) Jahresber. f. 1858, 172. — (4) Jahresber. f. 1862, 579.

Nitroprusside.

benutzte das Verfahren von Saint-Gilles (1) zur Bestimmung der salpetrigen Säure, verbessert durch die Anwendung einer Lösung von zweifach-oxals. Kali in Wasser, an Stelle des Eisenvitriols, nachdem Er zuvor durch Einwirkung von Cyankalium und Natronhydrat auf Nitroprussidnatrium Kaliumnitrit und Ferrocyannatrium bildete, und letzteres, sowie überschüssiges Cyankalium, durch eine Lösung von salpeters. Silberoxyd fällte. Er fand hierdurch im Nitroprussidnatrium 10,1 pC. NΘ, übereinstimmend mit der Gerhardt'schen Formel :

$$Fe(N\Theta)Cy_5Na_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Die Lösungen der Nitroprusside zeichnen sich durch grofse Unbeständigkeit aus und zersetzen sich leicht bei anhaltendem Kochen, durch Einwirkung des Sonnenlichtes und auch im Dunkeln bald. Städeler stellt für die Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natronhydrat zwei Gleichungen, welche die beiden Phasen der Zersetzung darstellen, auf :

$$Fe(N\Theta)Cy_5Na_2 + 2\,NaH\Theta = N\Theta\Theta Na + H_2\Theta + FeCy_5Na_3$$
$$6\,FeCy_5Na_3 + 2\,NaH\Theta = FeH_2\Theta_2 + 5\,FeCy_6Na_4.$$

Das hier auftretende Cyaneisennatrium ist dem orangefarbenen Cyaneisenkalium (Fe_2Cy_5K) entsprechend zusammengesetzt, man hat sich darin nur 1 Fe durch 2 K ersetzt zu denken. Das schon erwähnte Verhalten des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Nitroprussiden und salpetrigs. Salzen erklärt das Auftreten von Eisenoxyd statt Eisenoxydul. Durch Versuche fand Städeler, dafs das salpetrigs. Salz, je nach der Concentration der Lösung, dem Gehalt an freiem Natron und dem Grad der Erhitzung, bald einen wesentlichen, bald auch nur einen ganz untergeordneten, oder gar keinen Tkeil an der Oxydation nimmt. Unter den Producten der Zersetzung des Nitro-

(1) Jahresber. f. 1858, 583.

Nitroprusside.

prussidnatriums durch Natron tritt stets Ferrocyannatrium auf. Bezüglich der chemischen Constitution der Nitroprusside schliefst sich Städeler der schon von Playfair ausgesprochenen Ansicht an, dafs sie von einer bis jetzt unbekannten Eisencyanwasserstoffsäure (Superferridcyanwasserstoffsäure) abgeleitet werden müssen. — Durch Eintragen von Jod in Ferridcyankalium erhielt Städeler beim Erhitzen bis nahe zum Sieden eine grün-braune Lösung, woraus sich durch Weingeist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz abscheiden läfst. Die concentrirte Lösung desselben, welche eine dunkel-blaugrüne Farbe besitzt, nimmt beim Verdünnen eine eigenthümlich röthliche oder violette Färbung an. Die Lösung desselben in Alkali wird beim Kochen unter Abscheidung eines sehr roth gefärbten Eisenoxyds zersetzt. Obgleich Städeler diese Verbindung nicht näher untersuchte, hält Er sie für Superferridcyankalium, entstanden nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\\K_3\end{matrix}\right\}Cy_6 + J = KJ + \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Fe}\\K_2\end{matrix}\right\}Cy_6,$$

welche in sehr einfacher Beziehung zu dem Nitroprussidkalium steht. Städeler bemerkt, wie successiv das Atom Eisen 2-, 3- und 4werthig erscheine, beim Uebergang von Ferrocyankalium in die Ferridcyan- und Nitroprussidverbindung.

Kohlenwasserstoffe, Alkohole und deren Substitutionsproducte. Allgemeines. Constitution der Kohlenwasserstoffe.

H. Kolbe (1) hat Seine Ansichten über die Constitution der Kohlenwasserstoffe ausführlich dargelegt. Wir müssen in Betreff derselben auf die Abhandlung verweisen und wollen nur hervorheben, dafs Kolbe ganz im Sinne

(1) In der Schrift : Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe, Braunschweig 1869. Im Ausz. Chem. Centr. 1869, 321 bis 333.

der älteren Typentheorie (1) die gesättigten Kohlenwasserstoffe zunächst von der Grundform $\text{Є}\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}$ durch Vertretung von H durch $\text{Є}H_3$, Є_2H_5, Є_3H_7 u. s. w. ableitet. Aehnlich wie nun Gerhardt polymere Typen, z. B. $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ annahm, setzt Kolbe auch die Möglichkeit von polymeren *Carbolen*, z. B.:

Constitution der Kohlenwasserstoffe.

$$\left.\begin{matrix}(\text{Є}\overset{\prime\prime}{H_2})\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}\text{Є}\overset{\prime\prime\prime}{H}\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

voraus. Das *Benzol* gehöre z. B. zu den Tricarbolen, und zwar enthalte es dreimal ЄH an der Stelle von $3H_3$, so dafs seine Constitutionsformel:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}H\\\text{Є}H\\\text{Є}H\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

wird. Diese Formeln unterscheiden sich meistens nur durch die gewählte Schreibweise von den gewöhnlich jetzt gebrauchten und drücken dann keine besondere Auffassung aus.

Reduction der Kohlenwasserstoffe.

M. Berthelot (2) theilt jetzt die Resultate Seiner schon früher (3) kurz erwähnten Untersuchungen über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Kohlenwasserstoffe ausführlicher mit. Die analytischen Resultate werden inzwischen auch hierbei nicht mitgetheilt, sondern Berthelot begnügt sich, die chemischen Formeln, welche Er annimmt, anzugeben. Zunächst wurde das bei der Bereitung des Aethylens aus Weingeist als Nebenproduct auf-

(1) Vgl. z. B. Strecker's Lehrb. der organ. Chemie, vierte Aufl., S. 40. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 3. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 342.

Reduction der Kohlenwasserstoffe.

tretende Aetherol (1), dem Er nach seinem Siedepunkt (280°) die Formel $C_{16}H_{32}$ giebt, der Untersuchung unterworfen. Es wird von rauchender Salpetersäure unter heftiger Einwirkung vollständig gelöst, von gewöhnlicher Salpetersäure verharzt, ohne Bildung fetter Säuren. Brom verwandelt es, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, in ein schweres Oel. 1 Theil Aetherol wurde mit 250 Th. Jodwasserstoff (spec. Gew. 2) auf 280° erhitzt, und nach dem Oeffnen auf 1 Grm. Aetherol 8,6 Grm. Jod und 570 CC. Gas (bei 0° und 760 MM.) erhalten, bestehend aus 430 Wasserstoff und 140 Aethylwasserstoff. Die durch $C_{16}H_{32}$ ausgedrückte Menge des Kohlenwasserstoffs hat hiernach 6,7 Atome Wasserstoff aufgenommen.

Aufser den gasförmigen Producten waren auch mehr oder weniger flüchtige Flüssigkeiten entstanden, welche sämmtlich den gesättigten Kohlenwasserstoffen angehörten. Durch fractionirte Destillation will Berthelot folgende Körper isolirt haben. *Hexadecylenwasserstoff* $C_{16}H_{34}$, bei 280° siedend, in relativ kleiner Menge; *Duodecylenwasserstoff* $C_{12}H_{26}$, gegen 200° siedend, entsteht reichlich. *Hexylenwasserstoff* C_6H_{14} siedet bei 70° und entsteht eben so reichlich wie der vorhergehende. Endlich wurde eine kleine Menge einer sehr flüchtigen Flüssigkeit beobachtet, welche vermuthlich C_4H_{10} war.

Berthelot entwickelt zur Erklärung der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe folgende Gleichungen :

$$C_{16}H_{32} + H_2 = C_{16}H_{34}$$
$$C_{16}H_{32} + 3\,H_2 = C_{12}H_{26} + 2\,C_2H_6$$
$$C_{16}H_{32} + 4\,H_2 = 2\,C_6H_{14} + 2\,C_2H_6$$
$$C_{16}H_{32} + 2\,H_2 = C_{12}H_{26} + C_4H_{10}.$$

Die der *Polypropylenreihe* entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhielt Berthelot durch Auflösen von Propylen in Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser

(1) Vgl. Gmelin's Handbuch V, 586.

Reduction der Kohlenwasserstoffe.

in Gestalt einer durchdringend riechenden Oelschicht abgeschieden. Die flüchtigeren Theile gingen durch langes Stehen verloren, und aus dem über 200° siedenden Theil wurden folgende Kohlenwasserstoffe isolirt.

Der bei 200 bis 220° übergegangene Theil hatte die Zusammensetzung einer Mischung von $\mathrm{C_nH_{2n}}$ und $\mathrm{C_{12}H_{26}}$. Nach Zerstörung des Theils $\mathrm{C_nH_{2n}}$ durch rauchende Salpetersäure blieb der gesättigte Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_{12}H_{26}}$ zurück, der durch rauchende Schwefelsäure nicht angegriffen wurde. Der zwischen 250 und 260° übergehende Theil bestand wesentlich aus $\mathrm{C_{15}H_{32}}$, gemengt mit $\mathrm{C_nH_{2n}}$, welche letztere durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure zerstört wurden. Zwischen 260 und 280° destillirte endlich ein durch Salpetersäure und Schwefelsäure fast ganz zerstörbarer Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung, wie Berthelot sagt (1), dem *Pentapropylen* $\mathrm{C_{15}H_{30}}$ entsprach. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nach Berthelot's Ansicht hierbei durch die schweflige Säure gebildet worden, welche letztere in Folge secundärer Reactionen entstanden war.

Das Gemenge, welches wie oben erwähnt zwischen 200 und 220° siedete, wurde mit 70 Th. Jodwasserstoff auf 275° erhitzt und dadurch vollständig in gesättigte Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich in $\mathrm{C_{12}H_{26}}$ verwandelt. Eben so gab der zwischen 260 und 280° siedende Theil bei gleicher Behandlung gesättigte Kohlenwasserstoffe, worunter $\mathrm{C_{15}H_{32}}$, zwischen 250 bis 260° siedend, das Hauptproduct bildet.

Aus der *Polyamylenreihe* wurde das *Diamylen* $\mathrm{C_{10}H_{20}}$, aus Amylalkohol dargestellt, mit 20 Th. Jodwasserstoff auf 275° erhitzt. Auf 0,4 Grm. Diamylen wurde 4,1 Grm. Jod und 290 CC. Gas (hauptsächlich Wasserstoffgas mit

(1) Alle Kohlenwasserstoffe $\mathrm{C_nH_{2n}}$ besitzen bekanntlich die gleiche Zusammensetzung.

Reduction der Kohlenwasserstoffe.

wenig Kohlenwasserstoff) erhalten. 1 Mol. Diamylen nimmt hiernach nahezu 2 At. Wasserstoff auf. Als Hauptproduct wurde $C_{10}H_{22}$ als zwischen 150 und 160° siedende Flüssigkeit erhalten, die weder durch Brom noch durch rauchende Schwefelsäure oder Salpetersäure angegriffen wird. In kleiner Menge scheint auch C_5H_{12} dabei aufzutreten.

Berthelot hat ferner die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf *Terpentinöl* und dessen *Isomere* untersucht. Ersteres gab beim Erhitzen mit 60 Th. Jodwasserstoff auf 275° nach 24 Stunden als Hauptproduct *Decylenwasserstoff* $C_{10}H_{22}$, welches zwischen 155 und 162° überdestillirte, der Einwirkung der Salpetersäure widerstand und in der Kälte von Brom nicht angegriffen wurde. In geringerer Menge wurde ein schon gegen 40° siedendes Oel erhalten, welches in seinen Eigenschaften mit dem *Amylwasserstoff* C_5H_{12} übereinstimmte. In der Retorte blieb ein wenig von einer zähen Flüssigkeit zurück, welche das allgemeine Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigte.

Beim Erhitzen von Terpentinöl mit 20 Th. Jodwasserstoff auf 200 bis 250° während einiger Stunden wurde neben geringen Mengen leichter flüchtiger Körper (der Benzolreihe angehörig) zunächst ein gegen 165° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, von starkem lauchartigen Geruch erhalten, welcher von gewöhnlicher Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen wird, in rauchender Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen sich zu einer Sulfosäure löst. Rauchende Salpetersäure nitrirt ihn in der Kälte ohne Entwickelung rother Dämpfe. Brom greift ihn unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure an und giebt damit farblose Krystallnadeln. Ferner wurde ein bei 170 bis 175° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ erhalten, den Berthelot *Terpilenwasserstoff* nennt. Er widersteht noch kräftiger, als der vorhergehende, der Einwirkung der Schwefelsäure und Salpetersäure, wird von letzterer beim Kochen allmälig oxydirt und von rauchender Schwefelsäure beim Erhitzen in ein zähes Product verwandelt. Brom greift ihn nur lang-

sam an. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280° geht er in Decylenwasserstoff über.

Reduction der Kohlenwasserstoffe.

Die hierbei auftretenden gasförmigen Producte bestehen aus 57 Th. Wasserstoff und 43 Th. Propylwasserstoff.

Beim Erhitzen von Terpentinöl mit 20 Th. Jodwasserstoff auf 270° während 24 Stunden entstehen, aufser den oben erwähnten Producten, der Benzolreihe angehörende Kohlenwasserstoffe in beträchtlicher Menge. Besonders glaubt Berthelot durch Nitrirung und darauf folgende Reduction Toluïdin erhalten zu haben, wonach Er die Gegenwart von Toluol annimmt, sowie ferner die des Xylols.

Das krystallisirte *Camphen* (1) gab bei der Behandlung mit 52 Th. Jodwasserstoff bei 280° wesentlich *Decylenwasserstoff* $G_{10}H_{22}$, dem etwa $^1/_{10}$ seines Gewichts Amylwasserstoff beigemengt war. Das *Tereben* von Deville (2) wurde mit 52 Th. Jodwasserstoff auf 280° erhitzt und hierbei neben dem gesättigten Kohlenwasserstoff $G_{20}H_{22}$ in kleinen Mengen andere gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie es schien G_8H_{18}, G_7H_{16} und G_5H_{12} erhalten.

Die condensirteren Isomeren der Camphenreihe gaben bei gleicher Behandlung folgende Resultate. Das *Sesquitereben* $G_{15}H_{24}$ (zwischen 280 und 300° siedend), mit 80 Th. Jodwasserstoff auf 280° erhitzt, gab als Hauptproduct einen gesättigten Kohlenwasserstoff $G_{15}H_{32}$, von Berthelot als *Pentadecylenwasserstoff* bezeichnet, der bei etwa 260° siedet, aufserdem in geringerer Menge $G_{10}H_{22}$, G_5H_{12} und eine ansehnliche Menge eines gegen 360° siedenden Oels, das die Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt und vermuthlich der Formel $G_{20}H_{42}$ entspricht.

Das *Cubebén* $G_{15}H_{24}$ lieferte beim Erhitzen mit 56 Th. Jodwasserstoff auf 280° *Amylwasserstoff* G_5H_{12}, *Decylen-*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 441. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 457.

Reduction der Kohlenwasserstoffe.

wasserstoff $C_{10}H_{22}$, *Pentadecylenwasserstoff* $C_{15}H_{32}$ und ein bei 360° etwa flüchtiges Oel.

Copaivaöl, dessen Dampfdichte, unter einem Druck von 0^m,140 bei 232°,5 bestimmt, gleich 7,93 gefunden wurde, wonach Berthelot ihm die Formel $C_{15}H_{24}$ giebt, gab mit Jodwasserstoff wesentlich dieselben Producte, wie das Cubebén. Das *Ditereben* (das Hauptproduct der Einwirkung von Fluorbor auf Terpentinöl), welches gegen 360° kocht, gab beim Erhitzen mit Jodwasserstoff als Hauptproduct einen ölartigen, fast festen Kohlenwasserstoff, über 330° siedend, der das Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt, und hiernach die Formel $C_{20}H_{42}$ erhält. Außerdem traten hierbei $C_{15}H_{32}$, $C_{10}H_{22}$ und C_5H_{12} in geringerer Menge auf.

Berthelot betrachtet hiernach alle Camphene als Polymere von *Teren* C_5H_8, welches ein Homologes des Acetylens und zwar *Methyläthylacetylen* sei.

Berthelot erwähnt noch, daſs auch *Gutta-Percha* und *Cautschuk* beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, die jedoch erst über 360° sieden und fast starr sind. Auch bei wiederholter Behandlung mit Jodwasserstoff werden sie nicht krystallinisch. *Paraffin* blieb bei gleicher Behandlung unverändert, woraus Berthelot schlieſst, daſs es aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehe, welche aber einer anderen Reihe als der des Steinöls zugezählt werden müſsten.

Berthelot beschreibt weiter (1) die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf *einfach-* und *zweifach-salzs. Terpentinöl*, *Menthol*, *Borneocampher* und gewöhnlichen *Campher* (2). In allen Fällen erhielt Er *Terpilenwasserstoff* $C_{10}H_{20}$, *Decylenwasserstoff* $C_{10}H_{22}$, und etwas *Amylwasserstoff* C_5H_{12}; er zeigte ferner, daſs der so erhaltene Terpilenwasserstoff

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 98. — (2) Vgl. die von Weyl erhaltenen Resultate im Jahresber. f. 1868, 496.

bei abermaliger Behandlung mit Jodwasserstoff in Decylenwasserstoff vollständig übergeht.

Reduction der Kohlenwasserstoffe.

Berthelot liefs ferner 60 Th. Jodwasserstoffsäure auf 1 Th. Camphersäure (1) bei 270° einwirken. Es wurde hierbei auf 0,5 Grm. Camphersäure 5,1 Grm. Jod und 395 CC. Gas erhalten, das in 100 Th. 7 Kohlenoxyd, 91 Wasserstoff und 2,0 Kohlenwasserstoff enthielt. 1 Mol. Camphersäure hatte demnach 3 At. Wasserstoff aufgenommen. Der hierbei entstandene Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_8H_{18}}$ destillirte vollständig zwischen 118 und 120°, und widerstand vollkommen der Einwirkung concentrirter Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und des Broms in der Kälte. Berthelot giebt daher folgende Gleichung für die Zersetzung der Camphersäure :

$$\mathrm{C_{10}H_{16}O_4 + 2\,H_2 = C_8H_{18} + CO + CO_2 + H_2O.}$$

Da jedoch nur 3 At. Jod und 28 CC. Kohlenoxyd frei wurden, so müfste ungefähr die Hälfte der Camphersäure nach folgender Gleichung zersetzt worden sein :

$$\mathrm{C_{10}H_{16}O_4 + H_2 = C_8H_{18} + 2\,CO_2.}$$

Auffallender Weise giebt aber Berthelot gar *keine* Kohlensäure unter den bei der Zersetzung auftretenden Gasen an.

Indem Berthelot hiernach die wahrscheinlichen Constitutionen der Camphersäure discutirt, giebt Er derjenigen den Vorzug, welche sie als eine Verbindung von *Ameisensäure* und einer *Acetonsäure* $\mathrm{C_9H_{16}O_3}$ auffafst, in Analogie mit der Auffassung der *Milchsäure*, als einer Verbindung von Ameisensäure und Aldehyd.

In besonderen Abhandlungen (2) entwickelt Berthelot ausführlich Seine Ansichten über die Constitution der

(1) Vgl. Weyl, Jahresber. f. 1868, 495. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 187, 355.

Camphene und der davon abstammenden Verbindungen, sowie der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe.

M. Berthelot (1) hat über die Zersetzung der Sulfosäuren der gesättigten Kohlenwasserstoffe beim Schmelzen mit Kalihydrat berichtet. Es entsteht hierbei ebenfalls schwefligs. Kali, aber keine Hydroxylverbindungen, wie bei den Sulfosäuren der aromatischen Körper, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die *Aethylsulfosäure* zerlegt sich sehr glatt unter Freiwerden von *Aethylen* :

$$C_2H_5SO_3K + KHO = C_2H_4 + H_2O + SK_2O_3.$$

Die *Methylsulfosäure* sollte der Analogie nach *Methylen* geben, es bildet sich aber neben Wasserstoff kohlens. und schwefligs. Kali :

$$CH_3SO_3K + 3\,KHO = CK_2O_3 + SK_2O_3 + 3\,H_2.$$

Vermindert man die Menge des Kali's, so tritt eine schwefelhaltige Verbindung auf, welche die Eigenschaften des Methylmercaptans zeigt. Aus *Aethylendisulfosäure* erhält man *Acetylen*,

$$C_2H_4S_2O_6K_2 + 2\,KHO = C_2H_2 + 2\,H_2O + 2\,SK_2O_3$$

doch mengt sich diesem viel Wasserstoff bei und es entsteht gleichzeitig eine Spur Phenol.

Auch die *Oxäthylsulfosäure* (Isäthionsäure) liefert *Acetylen* :

$$C_2H_5O\,.\,SO_3K + KHO = C_2H_2 + 2\,H_2O + SKO_3.$$

Die *Acetylensulfosäure* $C_2H_2(OH_2)_2SO_3$ (?) sollte der Analogie nach Kohle geben; in der That erhält man eine kohlige Substanz, aber zugleich kohlens. Salz, Wasserstoff und Phenol in erheblicher Menge.

Berthelot verallgemeinert obige Reactionen und giebt dafür typische Gleichungen.

(1) Compt. rend. LXIX, 563; Instit. 1869, 298; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 373; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 560; Zeitschr. Chem. 1869, 681.

Schwefelsäure und zweifach-gechlorte Kohlenwasserstoffe.

A. Oppenheim hat, im Anschluſs an Seine früheren (1) Versuche über das Verhalten der Schwefelsäure gegen Monochloride, jetzt (2) die Einwirkung der Schwefelsäure auf mehrfach-gechlorte Kohlenwasserstoffe untersucht.

Auf *Aethylenchlorid* wirkt Schwefelsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° ein; bei 130° erfolgt, unter Abscheidung von Kohle, vollständige Zersetzung. *Aethylidenchlorid* erleidet diese Zersetzung schon im Wasserbad, *Methylchloracetol* wird erst bei 130°, dann aber unter Verkohlung, zersetzt. Ist dasselbe, wie gewöhnlich, mit Monochlorpropylen verunreinigt, so läſst es sich davon durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure befreien.

Chlorobenzol $\mathrm{C_6H_5 . CHCl_2}$ entwickelt, mit 2 Mol. concentrirter Schwefelsäure vermischt, Salzsäure und die Reaction vollendet sich leicht bei 50°. Erst weit über 100° verkohlt die Mischung. Auf Zusatz von Wasser zu der syrupartigen Flüssigkeit scheidet sich *Bittermandelöl* aus. Offenbar finden zwei Phasen statt :

1) $\mathrm{C_6H_5 . CHCl_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,HCl + C_6H_5 . CH(SO_4H)_2}$;

2) $\mathrm{C_6H_5 . CH(SO_4H)_2 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + C_6H_5 . CHO}$.

Das aus dem Allyltrichlorid durch Einwirkung von Kali erhaltene *gechlorte Chlorallyl* $\mathrm{C_3H_4Cl_2}$ verbindet sich nicht mit Schwefelsäure, wird aber beim Erhitzen auf 130° davon unter Verkohlung zersetzt.

Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

E. Carstanjen (3) benutzt bei der Einwirkung von *Chromsäurechlorid* auf organische Verbindungen als Verdünnungsmittel *Eisessig*, worauf weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° das Chlorid einwirkt. Er hat mit einer solchen Chromsäurechloridlösung folgende aromatische Kohlenwasserstoffe behandelt. 1) *Benzol*, welches

(1) Jahresber. f. 1868, 340. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 212; Zeitschr. Chem. 1869, 441. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 632; J. pr. Chem. CVIII, 331; CIX, 31; Zeitschr. Chem. 1870, 183, 205.

Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

in dem gleichen Volum Eisessig gelöst war. Das Product der äufserst heftigen Reaction wurde mit Wasser versetzt und die grüne Lösung mit Benzol ausgeschüttelt. Die schöne goldgelbe Benzolschichte wurde abgehoben und die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende gelbe Krystallmasse aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung besteht aus *reinem Trichlorchinon*, entstanden nach der Gleichung :

$$4\,CrO_2Cl_2 + C_6H_6 = C_6HCl_3O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 5\,HCl.$$

Ist das Chromsäurechlorid durch wiederholte Destillation vollständig von freiem Chlor gereinigt, so entsteht keine Spur Tetrachlorchinon. — 2) *Naphtalin*, in Eisessig suspendirt. Die zuerst sehr heftige Reaction läfst allmälig nach und der Inhalt des Gefäfses erstarrt zu einer gelblichgrünen Masse. Bei der Behandlung mit Wasser bildet sich eine grüne Lösung und ein reichlicher, schwefelgelber, käsiger Niederschlag, der mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich, in heifsem ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen gelben Nadeln. Sie zeigte den Schmelzpunkt 188° und die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_4Cl_2O_2$. Es ist *Bichlornaphtochinon*, entstanden nach der Gleichung :

$$4\,CrO_2Cl_2 + C_{10}H_8 = C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\,Cl.$$

3) *Anthracen;* es entsteht *Bichloranthrachinon*, welches Carstanjen wegen Mangel an Material nur durch die Alizarinbildung mit schmelzendem Kali nachweisen konnte. Gleichzeitig bildete sich eine gröfsere Menge prachtvoll sublimirenden, chlorfreien Anthrachinons.

Die Reaction, welche bei den bis jetzt betrachteten Körpern (Benzol, Naphtalin und Anthracen) chinonartige Derivate lieferte, verläuft ganz anders bei Benzolen mit Seitenketten. Bei *Toluol* verläuft, indem Eisessig direct an der Reaction theilnimmt, die Einwirkung in folgenden zwei Stadien :

Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

$$C_6H_5CH_3 + 2\,CrO_2Cl_2 = C_6H_5.COCl + 3\,HCl + Cr_2O_3.$$

$$C_6H_5COCl + CH_3.COOH = \left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Auf Wasserzusatz bildet sich Benzoësäure mit dem Schmelzpunkt 120° und Essigsäure. Durch Aether gelingt es, das gemischte Säureanhydrid zu extrahiren, woraus Carstanjen das Benzoësäureanhydrid mit 41° Schmelzpunkt isolirte. Das *Xylol* (Siedepunkt 137 bis 140°) liefert in der nämlichen Weise behandelt als Endproducte eine Säure von der Zusammensetzung der Toluylsäure (Isotoluylsäure) und dem Schmelzpunkt 173°, und Terephtalsäure, erstere herrührend von Isoxylol, letztere von Xylol, welche beide das erwähnte Xylol ausmachen. *Mesitylen,* welches fast ganz unlöslich in Eisessig ist, liefert bei der nämlichen Behandlung ein durch Wasser äufserst schwierig zersetzbares Anhydrid von campherartig stechendem Geruch. Durch Zersetzung mit kochender Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren erhält man eine in haarfeinen Nadeln krystallisirende, in Wasser sehr schwer lösliche Säure von dem Schmelzpunkt 166°, wahrscheinlich *Mesitylensäure.*

Chlorkohlenstoff.

H. Basset (1) empfiehlt die schon durch Kolbe's (2) Versuche bekannte Zersetzung des Vierfach-Chlorkohlenstoffs (wenn man die Dämpfe desselben durch ein glühendes Rohr treibt) zur Darstellung des festen Chlorkohlenstoffs C_2Cl_6. Das zuerst erhaltene Gemenge von C_2Cl_4 und C_2Cl_6 wird durch Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht vollständig in letzteren verwandelt.

Trichlormethylsulfo-Verbindungen.

O. Loew (3) hat das *Trichlormethylsulfochlorid* weiteren Einwirkungen ausgesetzt und theilt Folgendes darüber mit. Als einfachste Darstellungweise empfiehlt Er, 300 Grm. zweifach-chroms. Kali in erbsengrofsen Stücken, 500 Grm. gewöhnliche Salzsäure, 200 Grm. gewöhnliche Salpetersäure

(1) Chem. News XX, 175. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 147; Gmelin's Handb. (vierte Aufl.) IV, 284. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 350; Zeitschr. Chem. 1869, 82, 624; Chem. Centr. 1869, 795, 828; Bull. soc. chim. [2] XII, 366; Chem. News XX, 124.

Trichlormethylsulfo-Verbindungen.

und 30 Grm. Schwefelkohlenstoff in einer das Vierfache dieser Menge fassenden Flasche unter öfterem Schütteln lose verstopft stehen zu lassen. Anfangs mufs man abkühlen, nach 8 Tagen ist die Bildung vollendet (im Sonnenschein schon nach 4 Tagen). Man setzt Wasser zu und filtrirt ab.

Schon Kolbe (1) hatte gefunden, dafs das *Trichlormethylsulfochlorid* bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in weingeistiger Lösung unter Abscheidung von Schwefel und Salzsäure eine in Wasser lösliche Substanz bildet, welche Er als *Dichlormethylsulfon* bezeichnet und der Er die Formel $\mathrm{GCl_2S\Theta_2}$ beilegt. Gerhardt hatte dagegen vermuthet (2), dafs diesem Product die Formel $\mathrm{GHCl_3S\Theta_2}$ zukomme, welche durch Loew's Versuche jetzt bestätigt wird.

Loew sättigte die alkoholische Lösung (nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff) mit trockenem kohlens. Natron und erhielt beim Verdunsten des Filtrats glänzende Blättchen eines Salzes von der Zusammensetzung $\mathrm{GNaCl_3S\Theta_2}$, welche Er als *trichlormethylschwefligs. Natron* bezeichnet.

Durch Behandlung des Salzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schütteln mit Aether wurde eine äherische Lösung der Säure erhalten, woraus sie beim Verdunsten in sternförmigen Nadeln hinterblieb. Sie zersetzt sich leicht, wie auch ihre Salze, unter Entwickelung eines angreifend riechenden Körpers (Kohlenoxychlorid?).

Durch Behandlung mit Chlor wird diese Säure wieder in Trichlormethylsulfochlorid verwandelt, eben so entsteht durch Brom ein krystallinischer Niederschlag, der nach Loew's Analysen $\mathrm{GCl_3S\Theta_2Br}$ *Trichlormethylsulfobromid* ist. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, wobei eine heftige Reaction stattfindet, wurde zuerst ein blaues Oel erhalten, das an der Luft unter Entwickelung von salpetriger Säure in farblose Krystalle überging. Diese

(1) Ann. Chem. Pharm. LIV, 158. — (2) Gerhardt, Traité de chimie organ. I, 592.

Trichlormethylsulfo-Verbindungen.

sind unlöslich in Wasser, verflüchtigen sich mit den Dämpfen desselben, lösen sich aber in Weingeist oder Aether unverändert auf. Ihr Geruch ist sehr angreifend. Der Schwefel- und Chlorgehalt der Verbindung wurde der Formel $GCl_3SO_2 . NO_2$ entsprechend gefunden, wonach der Wasserstoff der Säure durch NO_2 ersetzt erscheint, eine jedenfalls sehr ungewöhnliche Erscheinung. Loew nennt sie *Trichlormethylsulfonitrid*; durch Salzsäure und Zink erhalte man daraus Methylmercaptan und Ammoniak. Weingeistiges Kali zersetzt sie rasch, Ammoniak löst sie unter Zersetzung langsam auf.

Auch durch Behandlung von Trichlormethylsulfochlorid mit Ammoniak bildet sich allmälig trichlormethylschweflige Säure; beim Abdampfen der Lösung erhält man breite Krystalltafeln des Ammoniaksalzes, deren Bildung nach folgender Gleichung erklärt wird :

$$3\,GCl_3SO_2Cl + 8\,NH_3 = 3\,(GCl_3SO_2NH_4) + 2\,N + 3\,NH_4Cl.$$

Gegen Brom wie gegen Salpetersäure zeigen sie das gleiche Verhalten, wie obiges Natronsalz.

Bei der Behandlung von Trichlormethylsulfochlorid mit Cyankalium entsteht gleichfalls trichlormethylschweflige Säure, wofür Loew folgende Gleichung giebt :

$$GCl_3SO_2Cl + 2\,KCy = GCl_3 . SO_2K + KCl + 2\,Cy.$$

Bei Anwendung einer heifsen und sehr concentrirten Lösung von Cyankalium soll dieses zuerst gebildete Salz unter Austreten von 1 At. Chlor und Eintreten von Hydroxyl in das Kalisalz der von Loew früher (1) beschriebenen *Oxysäure* von der Formel $(GCl_2OH) . SO_2K$ übergehen.

Kolbe (2) hat bekanntlich durch Behandlung derselben Substanz (trichlormethylschweflige Säure) mit Kalilauge das isomere Salz $GCl_2H . SO_3K$ erhalten.

Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des oben erwähnten *Trichlormethylsulfobromids* auf 100 bis 110° zersetzt es sich in *Kohlentrichlorbromid* und schweflige Säure

(1) Jahresber. f. 1868, 589. — (2) Ann. Chem. Pharm. LIV, 164.

Trichlormethylsulfo-Verbindungen.

$CCl_3SO_2Br = CCl_3Br + SO_2$. Ersteres fällt auf Wasserzusatz als schweres Oel nieder; es siedet bei 98°, und zerlegt sich, durch eine glühende Röhre geleitet, in Brom und festen Chlorkohlenstoff.

Beim Erhitzen von Trichlormethylsulfochlorid mit Jodkalium erhielt Loew (1) freies Jod und trichlormethylschwefligs. Kali.

Loew erwähnt ferner, dafs Er bei der trockenen Destillation von trichlormethylschwefligs. Natron oder Blei, neben viel schwefliger Säure und einem Oel (scheinbar C_2Cl_4) in kleiner Menge einen krystallinischen, penetrant riechenden Körper erhielt, „der angestellten Versuchen zufolge wohl die Zusammensetzung CCl_2SO_2 hat."

Methylchlorid.

W. H. Perkin (2) hat das nach Regnault's Methode dargestellte *Methylenchlorid* CH_2Cl_2 näher untersucht. Durch Erwärmen von mit Salzsäuregas gesättigtem Methylalkohol entwickelte Er Methylchlorid, leitete den Dampf zuerst durch Wasser, dann durch concentrirte Schwefelsäure, mischte es hierauf mit nicht überschüssigem Chlorgas und setzte das Gemenge dem Tageslicht aus. Es wurde hierauf durch Wasser geleitet und zuletzt in Eisessig verdichtet. Durch Erhitzen der Essigsäure wurde ein schweres Oel abdestillirt, das nach dem Trocknen rectificirt, der Hauptmenge nach zwischen 40 und 50° überdestillirte und durch fractionirte Destillation das bei 40 bis 42° siedende Methylenchlorid gab. Die Dampfdichte wurde 2,979 gefunden. Es zeigte sich mit dem aus Chloroform dargestellten Methylenchlorid identisch. — A. Butlerow (3) hat dieselbe Verbindung aus Methylenjodid durch Einwirkung von Chlorgas erhalten. Durch das unter einer Wasserschichte befindliche Methylenjodid wurde bei 50° ein rascher Chlorstrom geleitet, wobei in der abgekühlten Vorlage Methylen-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 624. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 260; Zeitschr. Chem. 1869, 628; Bull. soc. chim. [2] XII, 49. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 276; Bull. soc. chim. [2] XII, 270; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 119.

chlorid neben Jod und unzersetztem Methylenjodid sich abschied; durch längere Einwirkung von Chlorgas in der Kälte wurde letzteres noch vollständig in Chlorid verwandelt, ohne dafs dieses höher chlorirt wurde. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium ging Alles bei 39°,5 bis 40°,5 über. Der gröfste Theil destillirte bei 40°. Es riecht chloroformartig und schmeckt süfs. In Wasser ist es namentlich in der Wärme etwas löslich. Sein spec. Gew. ist 1,360 bei 0°, der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 20° 0,00137. Dampfdichte 2,92.

Alkohol und Chlor.

G. Streit und B. Franz (1) theilen Ihre Beobachtung mit, dafs beim Einleiten von trockenem Chlorgas in absoluten Alkohol, der allmälig auf 62° sich erhitzt hatte, durch plötzlich eintretendes Sonnenlicht eine schwache Explosion, Feuererscheinung und Abscheidung einer schwarzen kohlenartigen Masse bewirkt wurde.

Alkohole und Phosphorsulfochlorid.

Nach der Mittheilung von Chevrier (2) ist das *Phosphorsulfochlorid* $PSCl_3$ in hohem Grade zu Umsetzungen geneigt. Mit Weingeist zusammengebracht wirkt es heftig nach folgender Gleichung ein :

$$PSCl_3 + 3\,C_2H_5.OH = PS(OC_2H_5)(OH)_2 + 2\,C_2H_5Cl + HCl;$$

doch scheidet sich etwas Schwefel ab, und es entsteht etwas Aetherphosphorsäure. Die *Aethylsulfophosphorsäure* ist ein widrig riechendes, schweres, in Wasser nicht lösliches Oel. Wirkt Phosphorsulfochlorid auf *Aethernatron* ein, so entsteht *Sulfophosphorsäure-Aether*, nach der Gleichung :

$$PSCl_3 + 3\,C_2H_5.ONa = PS(OC_2H_5)_3 + 3\,NaCl$$

Dieser ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, die nur mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Sie riecht unangenehm, nach faulen Rüben.

(1) J. pr. Chem. CVIII, 61. — (2) Compt. rend. LXVIII, 924; Bull. soc. chim. [2] XII, 372; Zeitschr. Chem. 1869, 413.

Alkohole und Phosphorsulfochlorid.

Auf *Amylalkohol* wirkt Phosphorsulfochlorid nur langsam ein, so dafs man im Wasserbad erwärmen mufs. Nachdem durch Erhitzen auf 105° das Amylchlorid ausgetrieben ist, löst man den Rückstand in Weingeist und erhält durch Verdunsten daraus die *Amylsulfophosphorsäure* als ein auf Wasser schwimmendes Oel, das für sich erhitzt bei 145° Zersetzung erleidet, mit Wasserdämpfen aber unzersetzt flüchtig sein soll.

Das *Natronsalz* der Säure $PS(\Theta C_5H_{11})(\Theta Na)_2$ und das *Barytsalz* $PS(\Theta C_5H_{11})(\Theta Ba)_2 + H_2\Theta$ sind in Wasser leicht löslich, fettig anzufühlen und rotiren auf Wasser wie Campher. Auf *Amyläther-Natron* wirkt Phosphorsulfochlorid heftig ein; auf nachfolgenden Zusatz von Wasser scheidet sich der *Sulfophosphorsäure-Amyläther* $PS(\Theta C_5H_{11})_3$ als ölige farblose Flüssigkeit, von 0,849 spec. Gew. bei 12° ab. Es ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Sein Brechungscoëfficient ist für die gelbe Natriumlinie 1,42.

Alkohol und Chlorschwefel.

W. Heusser (1) fand, dafs bei der Einwirkung von Halb-Chlorschwefel oder auch von Einfach-Chlorschwefel auf absoluten Alkohol, nach dem Sättigen des mit Wasser vermischten Products mit Barythydrat, *ätherschwefels. Baryt* $(C_2H_5)_2BaS_2\Theta_8 + 2H_2\Theta$ erhalten wird. Ferner bestätigte Er durch wiederholte Versuche die Angabe von Carius (2), dafs der neutrale schwefligs. Aether bei der Einwirkung von Barythydrat *vollständig* in schwefligs. Baryt und Weingeist zerfällt. Heusser vermuthet hiernach, dafs die von Warlitz (3) beobachtete Entstehung von ätherschwefligs. Salzen bei der Zersetzung des Schwefligsäureäthers wesentlich durch die Gegenwart von *Alkalien* bedingt sei.

Natriumalkoholat und Haloïde.

R. L. Maly (4) hat versucht, die unterchlorigs. (unterbromigs. u. s. w.) Aether durch Einwirkung der Halogene

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 249; Zeitschr. Chem. 1870, 114. — (2) Jahresber. f. 1860, 421. — (3) Jahresber. f. 1867, 556. — (4) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 407; Zeitschr. Chem. 1869, 345; Chem. Centr. 1869, 576.

auf Natriumalkoholat darzustellen, entsprechend der Reactionsgleichung :

$$C_nH_{2n+1}ONa + Cl_2 = C_nH_{2n+1}OCl + NaCl.$$

Statt dessen entstand bei Anwendung von Chlor Aethylchlorid und Aldehyd, Essigsäure oder Ameisensäure. Jod, bildet, wie bekannt, Jodoform. Brom wirkt wie Chlor.

Einwirkung von Chlorquecksilber auf Aethylenjodid.

E. J. Maumené (1) berichtet über die Einwirkung von Aethylenjodid auf Quecksilberchlorid, für welche Seiner Theorie zufolge folgende drei Reactionsgleichungen aufgestellt werden :

1) $16\,HgCl + 3\,C_4H_4J_2 = 3\,C_4H_4ClJ + 3\,[(HgCl)_2HgJ] + 7\,HgCl$;

2) $\qquad = 3\,C_4H_4Cl_2 + 3\,[(HgCl)_2HgJ] + 3\,(HgClHgJ) + HgCl$;

3) $\qquad = 3\,C_4H_3Cl_2 + 4\,Hg_2ClHgJ + 2\,Hg_2J + 3\,HCl.$

Es hängt von der herrschenden Temperatur ab, welche Zersetzung erfolgt. Die Gleichung 1) verwirklicht sich in der Kälte; denn vermischt man 282 Grm. Aethylenjodid = 1 Aeq. mit 406,5 Grm. Quecksilberchlorid = 3 Aeq. und überläßt die Masse einige Tage sich selbst, so zeigt sich die vorher ganz trockene Masse mit einer öligen rothen, sehr dichten Flüssigkeit durchtränkt. Diese ist das Chlorojodür C_4H_4ClJ (2). Gereinigt ist es eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 2,39 bei 20° und dem Siedepunkt 146° (753 MM. Bar.), die dem Jodäthyl ähnlich riecht. Gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge Aethylenchlorid, welche bei der Destillation über ein wenig Quecksilberjodür entfernt wird. Nach der Gleichung 2) tritt die Zersetzung bei Anwendung der Wärme eines Wasserbades ein. Man erhält hierbei das Oel der holländischen Chemiker, gemischt mit einer gewissen Quantität Aethylenchlorojodür, dessen Menge man durch rasches Erhitzen vermindern kann. Durch fractionirte Destillation (82 bis 85°) wird

(1) Compt. rend. LXVIII, 727. — (2) Vgl. Maxwell Simpson, Jahresber. f. 1862, 421.

leicht Aethylenchlorid erhalten, dessen Dichte = 1,26 bei 14°, dessen Siedepunkt bei 85° (761 MM. Bar.) beobachtet wurde. Die Gleichung 3) findet nicht statt unter den gewöhnlichen Bedingungen. Maumené hebt noch hervor, dafs bei der betrachteten Reaction weder Salzsäure noch Kohlenstoffjodür (C_4J_2) (1) noch Quecksilberchlorür zu gleicher Zeit gebildet werde und jedenfalls nie Kohlenstoffjodür.

Wirkung von Kalium auf Aethylenchlorid.

Die widersprechenden Angaben bezüglich der bei der Einwirkung von Kalium auf Aethylenchlorid auftretenden Producte, je nachdem das eine oder andere im Ueberschufs angewandt wird, veranlafsten Maumené (2), die beiden hierauf bezüglichen Gleichungen :

$$\Theta_2H_4Cl_2 + K = \Theta_2H_3Cl + H + KCl$$

und

$$\Theta_2H_4Cl_2 + K_2 = \Theta_2H_4 + 2\,KCl,$$

als der Wahrheit nicht entsprechend durch eine andere, allgemein gültige zu ersetzen. Seiner Theorie entsprechend denkt Er sich in jedem Falle die Einwirkung nach gleichen Atomvolumen der beiden in Wirkung tretenden Substanzen vor sich gehend, und da das Atomvolumen des Kaliums 1,75 mal kleiner ist, als das des Aethylenchlorids, so stellt Er die Reactionsgleichung auf :

$$7\,K + 4\,\Theta_2H_4Cl_2 = \underset{12\ \text{Vol.}}{3\,\Theta_2H_4} + \underset{4\ \text{Vol.}}{\Theta_2H_3Cl} + \underset{2\ \text{Vol.}}{H} + 7\,KCl.$$

Dumas erhielt bei einem Ueberschufs von Aethylenchlorid nur Aethylen. Maumené erklärt dieses durch die Löslichkeit des Monochloräthylens in Aethylenchlorid, und nimmt an, dafs Dumas aufserdem das Auftreten des Wasserstoffs entgangen sei, da dasselbe nur $^1/_7$ des ganzen Volums betrage. Alkohol absorbirt von dem bei Anwendung überschüssigen Kaliums entweichenden Gas immer

(1) Vgl. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, fünfte Aufl., I, 812. — (2) Compt. rend. LXVIII, 931 ; Zeitschr. Chem. 1869, 412.

entsprechend obiger Gleichung 4 Volume von 18 Volumen. Daſs Dumas für gleiche Quantitäten Kalium immer das gleiche Gasvolum erhielt, mochte er Aethylenchlorid (im Ueberschuſs) oder Wasser anwenden, entspricht auch ganz obiger Zersetzungsgleichung; denn in diesem Falle geben:

$$7\ K,\ 12\ Vol.\ G_2H_4 + 2\ Vol.\ H = 14\ Vol.$$
$$7\ K\ mit\ reinem\ Wasser\ 7\ H = 14\ Vol.$$

Aethylenbromid und Schwefelsäure-Anhydrid.

E. Wroblevsky (1) erhielt bei der Behandlung von Aethylenbromid mit wasserfreier Schwefelsäure unter Abscheidung von Brom und Bromwasserstoff, nach dem Sättigen mit kohlens. Baryt, *bromäthylsulfos. Baryt* $(G_2H_4Br\ .\ SO_3)_2Ba$ in schönen glänzenden Schuppen krystallisirt; das in Wasser leicht lösliche Salz zersetzt sich schon beim Kochen.

Das *Bleisalz* $(G_2H_4Br\ .\ SO_3)_2Pb$ krystallisirt beim Eindampfen unter der Luftpumpe in sehr leicht löslichen Schuppen. Beim Kochen nimmt die Lösung unter Abscheidung von schwefels. Blei eine stark saure Reaction an. Kalk-, Magnesia-, Zink- und Kupfersalz krystallisiren alle sehr schön, zersetzen sich aber beim Kochen. Die Säure entspricht daher nicht der sehr beständigen *Chloräthylsulfosäure* (2).

Aethyljodid und Schwefelsäure-Anhydrid.

Durch Behandlung von *Aethyljodid* mit wasserfreier Schwefelsäure entstand, unter Abscheidung von Jod, eine Säure von der Zusammensetzung der *Aethylsulfosäure*. Die Salze der Säure fühlen sich fettig an, das *Barytsalz* enthielt 2 Mol. Krystallwasser, während der gewöhnliche äthylsulfos. Baryt 1 Mol. Wasser enthält.

Chlorschwefelsäure, Aethylenbromid und Jodäthyl.

Nach E. Wroblevsky (3) wirkt *Chlorschwefelsäure* (SO_3HCl) auf *Aethylenbromid* beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein; es entweicht Bromwasserstoffsäure und Brom. Beim Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 563. — (2) Jahresber. f. 1854, 451. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 280; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 183; Bull. soc. chim. [2] XII, 354.

kohlens. Baryt und vorsichtigem Verdunsten erhielt Er das oben beschriebene Salz $(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba$.

Auf *Jodäthyl* wirkt *Chlorschwefelsäure* sehr lebhaft ein, unter Abscheidung von Jodwasserstoffsäure und Jod. Es bildet sich Aethylsulfosäure. Bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf einfach-gechlortes Aethylidenchlorid (erhalten durch Chlorüren von Chloräthyl) erhielt Er nach dem Sättigen mit Baryt das Salz einer sehr unbeständigen, chlorhaltigen Substanz.

Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure.

A. Kekulé (1) liefs Aethylen durch ein mit Wasser kalt gehaltenes Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure streichen und erhielt dabei eine Verbindung von der empirischen Formel $C_2H_4N_2O_5$, als ein farbloses Oel von 1,472 spec. Gewicht. Sie riecht anfangs geistig, dann stechend. Ihre Dämpfe greifen die Augen heftig an und erzeugen ein unangenehmes, aber rasch vorübergehendes Kopfweh. Im trockenen Zustand ist die Verbindung nicht flüchtig, sie stöfst vielmehr schon weit unter dem Siedepunkt rothe Dämpfe aus. Mit Wasserdämpfen kann sie destillirt werden, aber ein grofser Theil wird dabei zersetzt, indem unter Entweichen von salpetriger Säure Stickoxyd, Glycolsäure und etwas Glyoxylsäure entstehen. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Kochen mit Basen statt. Reductionsversuche zeigten, dafs diese Verbindung kein Nitroderivat, sondern eine Aetherart ist. Um bei der Verseifung die Oxydation zu vermeiden und so den dieser Verbindung entsprechenden Alkohol zu gewinnen, wurde ein Theil der Substanz mit Natronlauge und Natriumamalgam, ein anderer mit wässeriger Jodwasserstoffsäure zusammengestellt. Im ersteren Fall trat der Stickstoff als Ammoniak aus, im zweiten wurde wesentlich Stickoxyd gebildet; beide Zersetzungen lieferten Glycol. Kekulé

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 329; Zeitschr. Chem. 1869, 601.

schliefst daraus, dafs die Verbindung einen Aether des Glycols vorstellt, und fafst sie auf als salpeter-salpetrigs. Glycol $\left(\begin{matrix} N\Theta \\ \Theta_2H_4 \\ N\Theta_2 \end{matrix}\begin{matrix} \}\Theta \\ \\ \}\Theta \end{matrix}\right)$.

Chloräthylchlorid.

Nach der Mittheilung von M. Kind (1) erhielt Er beim Erhitzen von *Chloräthylchlorid* (von dem Siedepunkt 63°) mit wässeriger Lösung von neutralem schwefligs. Natron auf 140°, Eindampfen der Lösung (welche überschüssiges schwefligs. Alkali enthielt) mit Schwefelsäure, Neutralisation mit Soda und Auskochen mit Weingeist Krystalle von der Zusammensetzung des *chloräthylsulfos. Natrons* $\Theta_2H_4Cl.S\Theta_3Na$, deren Bildung nach folgender Gleichung sich erklärt :

$$\Theta_2H_4Cl_2 + Na_2S\Theta_3 = \Theta_2H_4Cl.S\Theta_3Na + ClNa.$$

W. Städel (2) hatte unter etwas anderen Verhältnissen eine *Aethylidendisulfosäure* $\Theta_2H_4.2\,S\Theta_3H$ und *Oxäthylidensulfosäure* $\Theta_2H_4(\Theta H).S\Theta_3H$ (letztere als secundäres Product) aus Chloräthylchlorid beim Kochen mit schwefligs. Kali erhalten.

Aethyleneisenchlorür.

Erhitzt man, nach J. Kachler (3), eine Lösung von 5 Grm. Eisenchlorid in 50 Grm. gewöhnlichem Aether unter Zusatz von 1 Grm. Phosphor (gelöst in 3 CC. Schwefelkohlenstoff) zu je 10 CC. der ätherischen Lösung, in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad während 6 bis 8 Stunden, so scheiden sich an der Wandung der Röhren Krystalle aus. Die Flüssigkeit, ebenfalls mit Krystallen durchsetzt, hat eine licht-graugrüne Farbe angenommen, beim Oeffnen der Röhren entweicht kein Gas. Dieselben Krystalle, aber weniger schön und leicht, erhält man auch

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 165; Bull. soc. chim. [2] XII, 277. — (2) Jahresber. f. 1868, 592. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 520; Bull. soc. chim. [2] XII, 257; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 510; J. pr. Chem. CVII, 315.

Aethylen-eisenchlorür.

durch directes Erhitzen der ätherischen Eisenchloridlösung auf 140 bis 150° während einiger Stunden. Sie wurden mit warmem Schwefelkohlenstoff, zuletzt mit wasserfreiem Aether vollständig abgewaschen. Zwischen Papier abgedrückt und an der Luft schnell getrocknet erschienen sie glanzlos, fast ungefärbt, spröde und leicht löslich in Wasser. Sie sind nicht allzu hygroskopisch; erst nach längerem Liegen an der Luft werden sie backend, feucht, und färben sich unter Oxydation gelb, Erhitzt man sie in einer evacuirten Röhre, so erhält man neben etwas sich condensirendem Wasser ein Gas, welches von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirt wird und mit grüngesäumter Flamme verbrennt. Die frisch bereitete wässerige Lösung der Krystalle zeigt die Eisenoxydulreactionen und oxydirt sich mit derselben Leichtigkeit, wie Eisenchlorür. Die Krystalle enthalten Wasser, welches im Wasserbade entweicht, dabei färben sie sich gelb bis bräunlich. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $Ɵ_2H_4FeCl_2 + 2\,H_2Ɵ$ ausgedrückt. Demnach reiht sich die Verbindung dem von Zeise entdeckten Aethylenplatinchlorür an ($PtCl_2 . Ɵ_2H_4$). Ihre Bildung scheint nach folgender Gleichung zu geschehen:

$$2 \left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ Ɵ_2H_5 \end{matrix}\right\} Ɵ + Fe_2Cl_6 = 2\,(Ɵ_2H_4FeCl_2) + 2\,(Ɵ_2H_5 . ƟH) + 2\,Cl.$$

Ist der Aether ganz wasserfrei, so erhält man die Krystalle nicht; statt ihrer entstehen graue, mifsfarbige Ausscheidungen. Es wurde auch vergeblich versucht, sie statt mit Aether, mit Alkohol darzustellen.

Salpeters. Aetherarten.

E. T. Chapman und M. H. Smith (1) machen folgende Mittheilung über die Einwirkung der Salpetersäureäther auf eine Mischung von Eisessig mit $^1/_{20}$ concentrirter Schwefelsäure. Tropft man *Salpetersäure-Amyl-*

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 188; Chem. News XIX, 175; Zeitschr. Chem. 1869, 431.

äther zu der warmen Mischung, so findet unter Wärme-entwickelung eine lebhafte Reaction statt. Das entweichende Gas besteht aus Kohlensäure, etwas Stickstoff, Stickoxyd und einem brennbaren Gas, welches leicht von Eisenchlorürlösung unter schwarzer Färbung absorbirt wird. Kocht man hierauf diese Lösung, so entweichen Stickoxyd und zugleich *Methylalkohol.* Chapman und Smith halten hiernach das brennbare Gas für Salpetrigsäure-Methyläther (dieser wird jedoch von Eisenchlorür nicht zerlegt). Die flüssigen Producte der Reaction sind Essigsäure-Amyläther und Spuren von Essigsäure-Methyläther, wonach folgende Zersetzungsgleichung aufgestellt wird :

Salpeters. Aetherarten.

$$C_5H_{11}NO_3 + 2\,C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2\,.\,C_5H_{11} + CH_3\,.\,NO_2 + CO_2 + H_2O.$$

Salpeters. Butyläther und *Aethyläther* bewirken eine ganz ähnliche Reaction. Salpetersäure - Methyläther entwickelt mit dem Gemisch dagegen reichliche rothe Dämpfe und die Verf. vermuthen, daſs hierbei die Essigsäure nicht verändert werde.

Nimmt man statt der Essigsäure Ameisensäure so erhält man aus salpeters. Amyläther ameisens. Amyläther, Stickoxydul, Kohlensäure, Wasser und etwas rothe Dämpfe.

Siliciumäther.

Beim Erhitzen von Natrium mit dem Monochlorhydrin des Aethylsiliciums $Si(C_2H_5O)_3Cl$ in verschlossenen Gefäſsen auf 260° erhielt Ladenburg (1) eine beträchtliche Menge Siliciumäther und eine kleine Menge eines höher siedenden Körpers, welcher durch Kali unter Wasserstoffentwickelung zersetzbar ist. Letzterer ist wahrscheinlich der condensirte Siliciumäther, dessen Bildung nach der Gleichung $2\,Si(C_2H_5O)_3Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + Si_2(C_2H_5O)_6$ bezweckt war.

Zinkäthyl.

Die Darstellung von Zinkäthyl nach der Methode von Beilstein und Alexeyeff (2) wird nach Rathke (3)

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 80; Bull. soc. chim. [2] XII, 187. — (2) Jahresber. f. 1864, 469 (woselbst Z. 22 v. o. Jodäthyl statt Zinkäthyl zu setzen ist). — (3) Ann. Chem. Pharm. CLII, 220.

wesentlich erleichtert, wenn man der Mischung von Jodäthyl und Zink ganz wenig Zinkäthyl von einer früheren Darstellung hinzufügt (1).

Aethylbisulfid.

Bei der Oxydation der Bisulfide der Alkoholradicale entstehen bekanntlich als letzte Producte *Sulfosäuren*, zuvor aber als Zwischenproducte nicht unzersetzt flüchtige, neutrale ölartige Körper. Aus dem Aethylbisulfid erhielten Löwig und Weidmann, sowie später H. Kopp (2) aus Mercaptan, durch Behandlung mit Salpetersäure das sog. schwefligs. Schwefeläthyl $C_4H_{10}S_2O_2$. Const. Lukaschewicz (3) nennt letzteren Körper *Aethylbisulfidoxyd* und bemerkt, dafs er durch Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zuerst in Bisulfid, dann in Mercaptan verwandelt werde.

Zur Darstellung des analogen Körpers in der *Methylreihe* mufste eine mit 4 Vol. Wasser verdünnte Salpetersäure angewendet werden. Es wurde ein schweres Oel von der Zusammensetzung $(CH_3)_2S_2O_2$ erhalten, das in seinem Verhalten der Aethylverbindung entsprach. Auch das *Amylbisulfid* gab bei gleicher Behandlung ein ähnliches, aber braun gefärbtes Oel.

Aethylunterschweflige Säure.

R. H. Smith (4) hat einige Salze einer als *äthylunterschweflige Säure* bezeichneten Säure beschrieben. Er erhielt sie durch Behandlung von Schwefeläthyl (Siedepunkt 81°) mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, Zusatz von viel Wasser, Sättigen mit kohlens. Baryt und Einengen der Lösung. Die abgeschiedenen farblosen Krystalle bildeten rechteckige Tafeln mit abgestumpften Ecken, von der Zusammensetzung $(C_2H_7S_2O_4)_2Ba$, worin Smith 2 Mol. Krystallwasser annimmt (der Schwefelge-

(1) Dasselbe hatte schon E. T. Chapman (Jahresber. f. 1867, 541) angegeben. — (2) Ann. Chem. Pharm. XXXV, 348. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 641; Bull. soc. chim. [2] XII, 276. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 302; Chem. News XX, 29.

halt wurde übrigens nicht bestimmt). Sie sind in Wasser leicht löslich, weniger in Weingeist. Das daraus dargestellte *Kupfersalz* bildet kleine quadratische Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Silbersalz* krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen. Ueber die Säure und ihr Verhalten wird nichts mitgetheilt.

Sulfinverbindungen.

Fr. Dehn hatte schon früher (1) gefunden, dafs beim Erwärmen einer Mischung von *Aethylenbromid* und *Aethylsulfür* mit Wasser auf 124 bis 130° zunächst ein doppelter Austausch stattfindet, wodurch Aethylensulfür und Aethylbromid entstehen, dafs aber aufserdem das Aethylsulfür sich mit Aethylbromid ferner zu Triäthylsulfinbromid vereinigt. Als weitere Producte der Reaction entstehen Sulfinverbindungen aus Aethylensulfid und Aethylbromid, z. B. $(G_2H_4)(G_2H_5)_2SBr_2$.

Cahours dagegen hatte angegeben (2), dafs aus Aethylenbromid und Methylsulfür eine Verbindung wesentlich anderer Art, nämlich von der Formel $(G_2H_4)(GH_3)_4S_2Br_2$ entstehe. Bei der Wiederholung des Versuchs von Cahours fand nun Fr. Dehn (3), dafs auch bei der gegenseitigen Einwirkung von Aethylenbromid und Methylsulfür *Trimethylsulfinbromid* $(GH_3)_3SBr$ entsteht, und Cahours' Irrthum erklärt sich leicht aus der geringen Abweichung in der procentischen Zusammensetzung nach den beiden Formeln. Dehn verwandelte noch das Bromid in das Chlorid und fand das Platindoppelsalz desselben in Krystallform und Eigenschaften übereinstimmend mit dem Trimethylsulfinplatinchlorid.

Die Mutterlauge des vorhergehenden Bromids gab mit Platinchlorid einen Niederschlag, dessen in Wasser unlöslicher Theil das Platindoppelsalz eines Aethylendimethylsulfins bilden soll, von der Zusammensetzung :

(1) Jahresber. f. 1865, 479. — (2) Jahresber. f. 1865, 478. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 479.

$$(C_2H_4)(CH_3)_2SCl_2 + 2\,PtCl_2.$$

Dehn bemerkt noch, dafs es hiernach zwei Sulfinverbindungen gebe, entsprechend der schwefligen und der Schwefelsäure :

$$\overbrace{S\begin{cases}O\\O\end{cases} \quad S\begin{cases}(CH_3)_2\\Cl\end{cases}}\;; \qquad \overbrace{S\begin{cases}O\\O\\O\end{cases} \quad S\begin{cases}C_2H_4\\(CH_3)_2\\Cl_2\end{cases}}.$$

Rhodanäthylsulfinverbindungen.

Wird nach L. Glutz (1) zu frisch bereitetem Jodphosphor eine heifse wässerige Lösung von Schwefelcyanäthylen zugesetzt, so erfolgt eine intensive schnell verlaufende Umsetzung. In 10 bis 20 Minuten ist aller Jodphosphor verschwunden und aus der schwach gelblich gefärbten concentrirten Lösung krystallisirt die neue Verbindung beim Erkalten in prachtvollen diamantglänzenden Nadeln heraus, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in 1 bis 2 Zoll langen dicken Prismen erhalten werden können. Die als Rhodanäthylsulfinjodür bezeichnete Verbindung hat die empirische Formel $C_3H_6NS_2J$.

Glutz giebt folgende Reactionsgleichung an :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4SCN\\CN\end{matrix}\right\}S + 2\,HJ + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)\\H_2\end{matrix}\right\}SJ + CO_2 + NH_4J.$$

Die letzten Krystallisationen der Mutterlauge bestehen zum gröfsten Theil aus Jodammonium, und beim Bildungsprocesse wird Kohlensäure frei. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und mit einer grofsen Krystallisationsfähigkeit begabt. Aether, Choroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen dieselbe nur spurenweise. Characteristisch ist das Verhalten zu concentrirtem Ammoniak. Einige Krystalle, damit zusammengebracht, lösen sich leicht auf und zugleich beginnen lange glänzende Nadeln wieder herauszukrystallisiren. Diese scheinen die Ammoniumverbindung des Rhodanäthylsulfinjodürs

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 92; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 313.

zu sein, wenigstens geben sie auf Zusatz von Säuren wieder die ursprüngliche Substanz.

Rhodanäthylsulfinverbindungen.

Das Rhodanäthylsulfinjodür schmilzt erst über 100° und zersetzt sich dann unter Freiwerden von Jod. Durch Alkalien wird es zersetzt.

Rhodanäthylsulfinchlorür entsteht bei der Behandlung von Schwefelcyanäthylen mit Salzsäure und Zinn in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten, in Verbindung mit Zinnchlorid, in dünnen glänzenden Prismen aus. Der nascirende Wasserstoff ist dabei in keiner Weise betheiligt, sondern es ist nur die Salzsäure, welche in gleicher Weise wie die Jodwasserstoffsäure einwirkt.

Nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff krystallisirt aus der syrupdicken Lösung das Rhodanäthylsulfinchlorür in feinen strahlig gruppirten Blättchen. Die wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid nach einiger Zeit gut ausgebildete gelbrothe Krystalle des Platindoppelsalzes $[(\mathrm{C_2H_4SCN})\mathrm{SH_2Cl}]_2 + \mathrm{PtCl_4}$. Das *salpeters. Rhodanäthylsulfinoxyd* $(\mathrm{C_2H_4SCN})\mathrm{SH_2} . \mathrm{NO_3} + {}^1/_2\mathrm{H_2O}$, durch doppelten Austausch mit Silbersalpeter aus dem Chlorür dargestellt, bildet tafelförmige Krystalle. Das *schwefels. Salz* wird in leicht zerfliefslichen Krystallen erhalten. Das *Rhodanäthylsulfinrhodanür* $(\mathrm{C_2H_4SCN})\mathrm{SH_2CSN}$ entsteht beim Vermischen der concentrirten wässerigen Lösungen des Chlorürs und Schwefelcyankalium und scheidet sich in dicht aneinander gelagerten dünnen Lamellen ab.

Chroms. Kali giebt mit dem Chlorür federförmige Krystalle von gelbrother Farbe, die aber in der Lösung bald braun und schwarz werden. Durch salpetrigs. Kali wird die Lösung des schwefels. Salzes schön violett gefärbt. Das freie Rhodanäthylsulfinoxyd wurde vergeblich darzustellen gesucht. Das Chlorür sowohl, als auch das Jodür, geben mit Silberoxyd in wässeriger Lösung behandelt eine saure Flüssigkeit.

Derivate des Propans.

C. Schorlemmer (1) giebt eine allgemeine Methode an, secundäre Alkohole in primäre überzuführen, indem secundäre Jodide mit Zink und Salzsäure behandelt sich in Kohlenwasserstoffe umwandeln, welche dann mit Chlor zusammengebracht primäre Chloride liefern. Er hat so aus Isopropyljodid zuerst Propan (Propylwasserstoff), dann die Chlorsubstitutionsproducte des letzteren dargestellt. Bei der Darstellung des Propans wird die Entwickelungsflasche gut abgekühlt und das entweichende Gas (Propan) erst mit rauchender Schwefelsäure, dann mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure, endlich mit Kalilauge gewaschen und über Kochsalzlösung (concentrirt) aufgefangen. Die Chlorsubstitutionsproducte entstehen bei zerstreutem Tageslicht aus Propan und Chlorgas. Das Propylchlorid (primäres) befindet sich hierbei sowohl im gasförmigen Zustand (neben Luft und Chlorgas), als auch in dem durch die Einwirkung erhaltenen Oel, und wird aus ersterem durch eine Kältemischung, aus letzterem durch Destillation (42 bis 46°) gewonnen. Es wurde weiter aus dem gesammten Theile, welcher bis zu 80° siedete, durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig in zugeschmolzenen Röhren auf 200° Propylacetat dargestellt, dieses in den Alkohol verwandelt, welcher jedoch nicht rein ausfiel und noch einen bei 80 bis 84° siedenden acetalartigen Körper von der wahrscheinlichen Formel $G_5H_{12}\Theta_2$ enthielt, auf welchen Natrium keine Einwirkung übt. Zwischen 92 und 96° geht Propylalkohol über. Aus dem nicht weiter gereinigten Alkohol erhielt Schorlemmer durch Oxydation mittelst Chromsäure Propionsäure und stellte das Silber- und Bleisalz dieser Säure dar. Unter den Chlorsubstitutions-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 372; XVIII, 29; Ann. Chem. Pharm. CL, 209; CLII, 159; Chem. News XIX, 194; J. pr. Chem. CVII, 262; Zeitschr. Chem. 1869, 408; Bull. soc. chim. [2] XII, 358; XIII, 345; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 164.

Derivate des Propans.

producten des Propans ist zunächst als Hauptmenge (94 bis 99°) *Propylenchlorid* enthalten. Die Bildung dieses Körpers, dessen Structur $CH_3 - CHCl - CH_2Cl$ ist, erscheint auffallend gegenüber den bis jetzt aufgestellten Substitutionstheorieen. Aethan liefert unter diesen Umständen *Aethylidenchlorid* $CH_3 - CHCl_2$.

Chlorreichere Substitutionsproducte des Propans erhielt Schorlemmer in wesentlicherer Menge als bei vorhergehender Operation, beim mehrtägigen Durchleiten von Chlor durch den über 80° siedenden Antheil unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes. So entstand eine zwischen 120 und 200° siedende Flüssigkeit, wesentlich aus Trichlorhydrin (150 bis 160°) bestehend, aus welch' letzterem der zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther ($C_3H_4Cl_2$) und endlich die Verbindung ($C_3H_4Cl_2Br_2$) dargestellt wurde. Indem Schorlemmer als wahrscheinliche Constitutionsformel des Trichlorhydrins $CH_2Cl - CHCl - CH_2Cl$ annimmt, macht Er darauf aufmerksam, dafs auch in dieser Hinsicht das Aethan gegen Chlor sich wesentlich abweichend verhalte, indem in letzterem Fall $CH_3 - CCl_3$ entstehe. Ferner bemerkt Schorlemmer, dafs die Substitutionsproducte des primären Propylchlorids identisch sind mit denen des secundären, indem, wie Linnemann angiebt (1), beim Einleiten von Chlor in Isopropyljodid erst das secundäre Chlorid, dann wahrscheinlich Propylendichlorid und zuletzt Trichlorhydrin entsteht. Durch weitere Behandlung der von dem Trichlorhydrin abgeschiedenen Flüssigkeit mit Chlor im Sonnenlichte wurde eine zwischen 200 und 250° siedende Flüssigkeit erhalten, deren zwischen 200 und 205° überdestillirender Theil in der Vorlage zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrte. Diese ist *Tetrachlorpropan* $C_3H_4Cl_4$. Es krystallisirt aus einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln, von denen meistens

(1) Jahresber. f. 1865, 489.

Derivate des Propans.

vier oder acht zu einem regelmäfsigen Sternchen vereinigt sind. Es riecht stark nach Campher, verflüchtigt sich, der Luft ausgesetzt, ziemlich schnell; im Probirröhrchen erhitzt schmilzt es, und sublimirt dabei aufserordentlich rasch; in zugeschmolzenen Haarröhren schmilzt es bei 177 bis 178° und erstarrt wieder vollständig bei 176 bis 175°. — Auf die zwischen 205 und 250° siedende Flüssigkeit wirkt Chlor nur schwierig auch bei Gegenwart des stärksten Sonnenlichtes, sowie bei Anwendung von Jod; eben so schwach wirkt Kaliumchlorat und rauchende Salzsäure. Es wurde so ein Product erhalten, welches zwischen 220 und 250° siedet. Der zwischen 245 und 250° siedende Antheil war *Hexachlorpropan* $C_3H_2Cl_6$, eine schwere farblose, nach Campher riechende Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung gegen 250° siedet. Es scheint hiernach, als ob sich im Propan nicht mehr als sechs Atome Wasserstoff direct durch Chlor ersetzen lassen; diese Beobachtung gewinnt dadurch an Interesse, dafs im Hexylwasserstoff aus Steinöl ebenfalls nicht mehr als sechs Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzbar sind (1). Schorlemmer hat diesen Versuch wiederholt und seine Richtigkeit bestätigt.

Normaler Propylalkohol.

G. Chancel (2) theilt nun eine ausführlichere Beschreibung des früher (3) von Ihm nur kurz characterisirten normalen *Propylalkohols* mit. Der Siedepunkt liegt zwischen 97 und 101°, schon wenig Wasser erniedrigt den Siedepunkt bedeutend. Mit 1 Mol. Wasser bildet er eine constant bei 87°,5 (bei 738 MM. Bar.) siedende lockere Verbindung, welche schon durch kohlens. Kali zerlegt wird. In concentrirter Lösung von Chlorcalcium ist er unlöslich. Er dreht die Polarisationsebene nach links. Molecul. rotat. $\alpha = -5°$. Beim Erhitzen mit Bimsstein

(1) Vgl. Pelouze und Cahours, Jahresber. f. 1863, 525. — (2) Compt. rend. LXVIII, 659, 726; Ann. Chem. Pharm. CLI, 298, 304; Zeitschr. Chem. 1869, 366; Chem. Centr. 1869, 884; Bull. soc. chim. [2] XII, 87. — (3) Jahresber. f. 1853, 508.

und dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure giebt er reines Propylen. Das aus dem Alkohol dargestellte *Propylchlorid* siedet bei 52°, das Jodid bei 99 bis 101°.

Normaler Propyl alkohol.

Propyläther (Propyloxyd) $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ wird leicht erhalten, wenn man den in den Aether umzuwandelnden Alkohol auf gepulvertes Aetzkali gießt, dann Propyljodid zusetzt und das Gemische, nachdem man es während einiger Zeit in einem Kolben mit verticaler Kühlröhre erhitzt hat, der Destillation unterwirft. Er siedet gegen 85 oder 86°, ist eine das Licht stark brechende, sehr bewegliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. *Propylmethyläther* $C_3H_7OCH_3$ siedet bei 49 bis 52°, ist dem gewöhnlichen Aethyläther isomer. Der *Propyläthyläther* geht bei der Destillation zwischen 85 und 86° über. Der *Propylamyläther* siedet zwischen 125 und 130°. Alle diese Verbindungen sind leicht bewegliche Flüssigkeiten, deren spec. Gewicht zwischen 0,75 und 0,80 liegt. Sie besitzen einen eigenthümlichen ätherartigen Geruch. Neben der Bildung der Aether geht oft, namentlich bei einem Ueberschuſs von Aetzkali, die Bildung eines Kohlenwasserstoffes vor sich. So bildet sich bei der Darstellung des Propyloxyds in Folge einer secundären Einwirkung Propylen :

$$C_3H_7J + KHO = C_3H_6 + KJ + H_2O.$$

Hinsichtlich der zusammengesetzten Aetherarten dieses Propylalkohols vgl. d. Bericht bei Säuren.

Auch E. T. Chapman und M. H. Smith (1) haben aus Fuselöl den normalen *Propylalkohol* dargestellt. Das zwischen 79 und 106° übergehende Gemenge behandelten Sie zuerst mit einem groſsen Ueberschuſs von Bromwas-

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 193; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 191; Chem. News XIX, 198; J. pr. Chem. CVII, 257; Zeitschr. Chem. 1869, 470; Chem. Centr. 1869, 889; Bull. soc. chim. [2] XII, 462.

Normaler Propylalkohol.

serstoffsäure in der Wärme und trennten die entstandenen Bromide durch fractionirte Destillation. Sie erhielten hierbei das *Propylbromid* C_3H_7Br als farblose, unangenehm riechende, bei 70°,5 siedende Flüssigkeit von 1,353 spec. Gewicht bei 16°. Durch Erhitzen mit essigs. Kali und Essigsäure wird es bei 100° grofsentheils in Essigsäure-Propyläther verwandelt, ohne Freiwerden von Kohlenwasserstoff, doch bleibt stets ein Theil Bromid unverändert. Eben so verhält es sich gegen essigs. Silber. Mit Cyanquecksilber zersetzt es sich langsam unter Bildung von Propylcarbylamin. Zur Darstellung des Alkohols aus dem Bromid wurde dieses zunächst mit essigs. Kali behandelt, das Product hierauf mit wässerigem Ammoniak in verschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt, und die abgeschiedenen Oelschichten zuletzt mit gepulvertem Aetznatron behandelt. Der Alkohol wurde zuerst über Potasche, zuletzt über Aetzbaryt getrocknet. Sie beschreiben ihn als farblose, nicht fuselartig riechende Flüssigkeit von 0,812 spec. Gewicht bei 16°, die bei 97 bis 98° siedet (bei 770 MM. Bar.). Bei der Oxydation liefert er Propionsäure, ohne Beimengung von Kohlensäure. Das daraus dargestellte Jodid kochte zwischen 102 und 103° (770 MM. Bar.) und zeigte das specifische Gewicht 1,734 bei 16°.

Auch Js. Pierre und Puchot (1) veröffentlichen von Neuem (2) Ihre bei der Untersuchung des Gährungspropylalkohols erhaltenen Resultate, welche nur wenig von den früheren abweichen. (Der Siedepunkt wird jetzt zu 98° angegeben.)

Geschwefelte Isopropylverbindung.

Henry (3) stellte das *Monoisopropylsulfür*, das Hydroisopropylsulfür und das Cyanisopropylsulfür dar. Diese

(1) Compt. rend. LXIX, 95; Chem. Centr, 1869, 886. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 434. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 495; Chem. Centr. 1869, 900; Zeitschr. Chem. 1870, 58.

Körper wurden durch Einwirkung des Isopropyljodids auf das Monoschwefelkalium, das Hydroschwefel- und Schwefelcyankalium in betreffender alkoholischer Lösung gewonnen. Zur Gewinnung der Monoschwefel- und der Schwefelcyanverbindung mufs das Gemisch in wohlverschlossenen starken Flaschen während einiger Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt werden. Die gebildeten Aether werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Die so gewonnenen Körper sind leicht bewegliche farblose Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Im Allgemeinen sind sie den entsprechenden Aethylverbindungen zum Verwechseln ähnlich. Sie sind leichter als Wasser und geben dieselben Reactionen. *Schwefelcyanisopropyl*, $G_3H_7 . GNS$, kocht bei 149 bis 151°. Spec. Gew. bei 20° = 0,963. Diese Verbindung gehört nicht in die Gruppe des *Senföls*, denn sie verbindet sich nicht mit Ammoniak. *Schwefelisopropyl*, $(G_3H_7)_2S$, siedet bei 105°. Wie das Schwefeläthyl bildet es mit verschiedenen Chlormetallen krystallinische Verbindungen. So mit alkoholischer Sublimatlösung einen weifsen, aus krystallinischen Nadeln gebildeten Niederschlag, entsprechend der Formel $(G_3H_7)_2 . SHgCl_2$. *Hydroschwefel-* oder *Mercaptanisopropyl*, $(G_3H_7)HS$. Siedepunkt liegt bei 45°. Es reagirt energisch auf Quecksilberoxyd und giebt ein weifses Pulver, das sich in kochendem Alkohol löst und durch Erkalten in weifsen Blättchen krystallisirt, entsprechend der Formel $(G_3H_7)_2 . HgS_2$. Die alkoholische Lösung des Mercaptanisopropyls fällt die Bleisalze gelb, essigs. Kupferoxyd weifs, die Quecksilberoxydverbindungen ebenfalls weifs.

Geschwefelte Isopropylverbindung.

A. Lieben und A. Rossi (1) haben den *normalen Butylalkohol* aus der Buttersäure (vermuthlich Gährungs-

Normaler Butylalkohol

(1) Compt. rend. LXVIII, 1561; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 429; Ann. Chem. Pharm. CLI, 121; Chem. Centr. 1869, 967; Zeitschr. Chem. 1869, 511; J. pr. Chem. CVII, 432; Bull. soc. chim. [2] XII, 468.

Normaler Butylalkohol. buttersäure) dargestellt. Durch Destillation einer Mischung von butters. Kalk und ameisens. Kalk (1) wurde zuerst Butyraldehyd dargestellt. Dieser zeigte den Siedepunkt von 75 und löste sich in 27 Th. Wasser. Zu dieser Lösung wurde allmälig Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure, so dafs die Lösung stets schwach sauer blieb, gebracht und später durch Destillation die flüchtigen Producte abdestillirt. Der im Destillat enthaltene Alkohol wurde in Wasser gelöst, von einer geringen Menge eines unlöslichen Oels getrennt und durch kohlens. Kali abgeschieden. Nach dem Trocknen mit geglühter Potasche und Behandlung mit Natrium rectificirt, wurde der Butylalkohol $\text{Ɵ}_4H_{10}\text{Θ}$ als leichte, dem Gährungsbutylalkohol ähnlich riechende, bei 115° siedende Flüssigkeit erhalten. Er ist in Wasser wenig löslich, giebt mit Natrium eine sehr beständige krystallinische Verbindung. Das aus ihm dargestellte Jodid siedet bei 127°. Durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt er nur Buttersäure. Lieben und Rossi geben ihm die Constitutionsformel :

$$\text{Ɵ}H_3 . \text{Ɵ}H_2 . \text{Ɵ}H_2 . \text{Ɵ}H_2 . \text{Θ}H.$$

Gährungsbutylalkohol. E. T. Chapman und M. H. Smith (2) theilen ausführlich die Resultate Ihrer Untersuchungen über den *Gährungsbutylalkohol* mit. Durch häufige fractionirte Destillationen eines Fuselöls erhielten Sie den Alkohol annähernd rein, verwandelten ihn hierauf in den *Essigsäureäther,* welchen Sie als farblose Flüssigkeit von 0,8910 spec. Gewicht bei 0°, 0,8747 bei 16°; 0,8314 bei 50° und dem Siedepunkt 117°,5 erhielten. Er löst Natrium ohne jede Gasentwickelung auf. Durch Behandlung mit festem Natronhydrat wurde hieraus der Butylalkohol abgeschieden, der zuerst mit Potasche, zuletzt mit Aetzkalk getrocknet wurde. Er

(1) Vgl. Michaelson, Jahresber. f. 1864, 335. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 153; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 127; Zeitschr. Chem. 1869, 432; Chem. Centr. 1869, 484; Chem. News XIX, 163.

Gährungs-butylalkohol.

zeigte das spec. Gewicht 0,8055 bei 16°,8 und den constanten Siedepunkt 108°,5 (bei 760 M.). Er löst Chlorcalcium, Kalihydrat und essigs. Kali leicht auf; setzt man ihn zu auf — 15° abgekühlter Schwefelsäure, so wird er fast vollständig in Butyläther-Schwefelsäure verwandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen hauptsächlich Butylen und Polymere. Das *Butyljodid*, C_4H_9J, wurde durch Behandlung mit starker Jodwasserstoffsäure dargestellt. Es siedet bei 121°. Das spec. Gewicht ist 1,630 bei 0°; 1,603 bei 16°; 1,548 bei 50°. Das *Butylbromid*, C_4H_9Br, in analoger Weise erhalten, siedet bei 92°; spec. Gewicht 1,270 bei 16°. *Salpetersäure-Butyläther*, $C_4H_9NO_3$, ist eine farblose, bei 123° siedende Flüssigkeit von 1,038 spec. Gewicht bei 0° und 1,020 bei 16°. Eingeathmet bewirkt es heftiges Kopfweh. Zu seiner Darstellung wurde in eine Mischung von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, welche in einer Kältemischung von Salz und Eis stand, mittelst eines in eine feine Spitze ausgezogenen Trichters allmälig und unter Umrühren fast 1 Vol. des Alkohols zugesetzt, das sich oben abscheidende Oel mittelst des Scheidetrichters getrennt und mit einer Lösung von Soda destillirt. Das Uebergehende wurde mit Chlorcalcium getrocknet. In der Kälte wird es weder von concentrirter Schwefelsäure noch von Kalilauge angegriffen. Alkoholische Kalilauge verharzt es gröfstentheils. Salpetrigsäure-Butyläther, $C_4H_9NO_2$, wurde durch Einleiten eines langsamen Stromes von salpetriger Säure in den Alkohol dargestellt. Es ist eine gelbe, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt etwa 67° beträgt. Spec. Gewicht 0,894 bei 0°; 0,877 bei 16°; 0,826 bei 50°.

Quecksilber-Butyl, $(C_4H_9)_2Hg$, ist leicht durch Behandlung einer Mischung von Butyljodid und etwas Essigäther mit Natriumamalgam darzustellen. Es wurde als farblose durchsichtige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,747 bei 0° und 1,719 bei 16° erhalten. Für sich kann es nicht, wohl aber mit Wasserdämpfen destillirt werden. Durch

Einwirkung von Zink wird es ziemlich leicht in Zinkbutyl verwandelt.

Isobutylalkohol.

Morkownikoff (1) ist es gelungen, den Gährungsbutylalkohol $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.CH_2.OH$ in *tertiären Butyl-Alkohol* $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C.OH$ überzuführen. Er stellte zuerst das Jodid des ersteren Alkohols dar (welches bei 115 bis 123° siedete), führte dieses durch concentrirtes alkoholisches Kalihydrat in *Butylen* $CH_2—C(CH_3)_2$ über und verband letzteres mit Jodwasserstoffsäure. Das so erhaltene Jodid kochte bei 98 bis 100° und gab bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser tertiären Butylalkohol, der bei 81 bis 83° siedete und in der Kälte krystallinisch erstarrte.

A. Butlerow (2) ist zu gleicher Zeit zu denselben Resultaten gelangt. Das aus dem Gährungs-Butylalkohol dargestellte Jodid kochte bei 115 bis 120°, das daraus gewonnene Butylen bei — 6°.

Butylen.

A. Wurtz (3) erhielt bei der Einwirkung von *Monobromäthylen* auf *Zinkäthyl* wesentlich andere Resultate als früher Chapman (4). Beide Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander, die Reaction geht sehr langsam selbst bei 100° von statten. Beim Erhitzen auf 140° im Oelbad und mehrwöchentlichem Stehenlassen der Röhren setzt sich jedoch ein weifser, manchmal grauer krystallinischer Absatz von Zinkbromid ab. Beim Oeffnen der stark abgekühlten Röhren entweicht ein Gas, welches in Brom geleitet eine zwischen 165,5 und 166° bei 755,5 MM. siedende vollkommen farblose Flüssigkeit liefert, welche keinen widrigen Geruch und die Dichte 1,876 bei

(1) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 242; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 660; Zeitschr. Chem. 1870, 29. — (2) Ebendas. — (3) Compt. rend. LXVIII, 841; Ann. Chem. Pharm. CLII, 21; Zeitschr. Chem. 1869, 407; Chem. Centr. 1869, 483; Bull. soc. chim. [2] XII, 83. — (4) Jahresber. f. 1867, 581.

Butylen.

0^0 besitzt. Ihre Analyse stimmt mit der Formel $C_4H_8Br_2$. Sie wurde durch einen Ueberschufs von Natrium zersetzt und das entweichende Gas in einer Kältemischung verdichtet. Von Neuem destillirt zeigt es den constanten Siedepunkt von -5^0 bei 758 MM. Es ist *Butylen* (Aethylvinyl). Mit Brom liefert es rückwärts wieder das soeben erwähnte Butylenbromid ($C_4H_8Br_2$), mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ein *Butyljodid,* welches bei 120 bis 121° (764,4 MM. Bar.) siedet und dessen Dichte bei 0^0 = 1,634. Dieses Butyljodid nähert sich sehr einem anderen, ebenfalls bei 121° siedenden Butyljodid, und unterscheidet sich von diesem durch die Leichtigkeit, mit welcher es schon bei gewöhnlicher Temperatur mit essigs. Silberoxyd ein bei 110° siedendes Acetat bildet. Letzteres lieferte bei der Einwirkung von Kali ein Hydrat, welches gegen 95° kochte.

Einwirkung von Butylen auf unterchlorige Säure.

A. Lieben (1) liefs bei niederer Temperatur und in einem wenig erleuchteten Raum bei Anwesenheit von überschüssigem Quecksilberoxyd das von ihm früher beschriebene *Butylen* (2) auf *unterchlorige Säure* wirken. Die Absorption des Butylens vollzieht sich langsam, aber vollständig und ohne dafs sich irgend ein Gas dabei entwickelt. Die Producte der Einwirkung sind *Butylenchlorhydrin*, sodann ein in Wasser unlösliches Oel, welches hartnäckig Butylenchlorhydrin zurückhält, und welches besteht etwa zur Hälfte aus Butylenchlorid ($C_4H_8Cl_2$), zur Hälfte aus einem gegen 200° und nicht ganz ohne Zersetzung destillirbaren Product, das am Besten mit Hülfe von Wasserdampf destillirt wird. Die Analyse dieses Productes stimmt mit der Formel des gechlorten Dibutylenchlorürs $\left\{\begin{matrix}C_4H_8Cl \\ C_4H_7ClCl\end{matrix}\right.$. Lieben läfst es jedoch dahingestellt, ob diese

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 568; Ann. Chem. Pharm. CLI, 121; Bull. soc. chim. [2] XII, 376; Zeitschr. Chem. 1870, 45. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 442.

Einwirkung von Butylen auf unterchlorige Säure.

Uebereinstimmung zufällig ist oder nicht. Das *Butylenchlorhydrin* ist eine im Ueberschufs von Wasser lösliche Flüssigkeit, die einen eigenthümlich reizenden, entfernt an unterchlorige Säure erinnernden Geruch besitzt. Die wässerige Lösung desselben wurde mit 1 % Natriumamalgam zusammengestellt und unter häufigem Umschütteln und zeitweiser Neutralisation durch Salzsäure einige Tage stehen gelassen. Die Ausbeute an *Butylalkohol* war eine im Vergleich zum angewandten Butylen geringe. Der bleibende Destillationsrückstand enthielt noch eine andere alkoholartige Substanz, die sich mit Wasserdampf viel schwerer verflüchtigt. (Vielleicht ein Polybutylenalkohol.) Der erwähnte Butylalkohol wurde mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und dann über Natrium destillirt. Er besitzt den Siedepunkt des secundären Butylalkohols (99°) und zeigt denselben Geruch. Die Oxydationsproducte desselben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 85° (1) waren Essigsäure und der Alkohol demnach unzweifelhaft *Aethylmethylcarbinol*. Das Butylen, von dem hier die Rede ist, giebt also mit unterchloriger Säure und darauf folgender Reduction mittelst Natriumamalgam denselben Alkohol, den es auch bei seiner Verbindung mit Jodwasserstoff und darauf folgender Verseifung liefert. Diefs Resultat steht vollkommen in Uebereinstimmung mit demjenigen, welches kürzlich Butlerow (2) bei Behandlung des Propylens mit unterchloriger Säure erhielt. Lieben findet es nicht für angemessen, aus dem erlangten Resultate Schlüsse auf eine Constitutionsformel des erwähnten Butylens zu ziehen. Es ist nämlich denkbar, dafs bei Behandlung des Chlorhydrins mit Natriumamalgam, statt dafs Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird, zunächst Butylenoxyd entsteht, und dafs erst dieser Körper, in dem

(1) Vgl. Lieben bei äthylirtem Aethylalkohol. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 568; Ann. Chem. Pharm. CXLV, 281.

Maſse als er sich bildet, sich weiter mit Wasserstoff zu secundärem Butylalkohol verbindet. Dasselbe läſst sich von dem Propylenchlorhydrin sagen. Um diesen Zweifel zu beseitigen, wäre es nothwendig, die Behandlung des Chlorhydrins mit nascirendem Wasserstoff in einer stets sauer erhaltenen Flüssigkeit vorzunehmen.

Amylalkohol.

E. T. Chapman und M. H. Smith (1) geben an, daſs eine mit Natronhydrat gesättigte Lösung von gewöhnlichem Amylalkohol aus Fuselöl bei der Destillation zuerst den optisch-wirksamen Alkohol übergehen läſst. Nach einiger Zeit geht selbst bei 200° wenig mehr über, und nach Wasserzusatz destillirt ein Alkohol von bedeutend geringerem Drehungsvermögen über. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Behandlung gelingt es, einen optisch-unwirksamen Amylalkohol zu gewinnen. In einer anderen Mittheilung (2) ist noch angegeben, daſs letzterer bei etwa 124° siede und bei der Oxydation keine Baldriansäure gebe, wonach er wahrscheinlich mit dem Amylenhydrat identisch sei.

Amylbromid.

E. T. Chapman und M. H. Smith (3) stellten durch Erwärmen von Amylalkohol mit concentrirter Bromwasserstoffsäure das *Amylbromid* $\mathrm{G_5H_{11}Br}$ dar, und fanden sein spec. Gewicht (4) 1,217 bei 16°, seinen Siedepunkt 121° bei Normaldruck. Sowohl das optisch-unwirksame, als das rechtsdrehende Bromid scheinen den gleichen Siedepunkt zu haben, wenigstens zeigten die verschiedenen Portionen des Destillats dasselbe Drehungsvermögen.

Octylverbindungen.

Im Anschluſs an Seine früheren Versuche (5) theilt C. Schorlemmer (6) das Resultat der Vergleichung der Oxydationsproducte des *Octans* (Octylwasserstoff) mit, wel-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 308. — (2) Chem. News XIX, 102. — (3) Chem. Soc. J. [2] VII, 198; Chem. News XIX, 198; Zeitschr. Chem. 1869, 471; J. pr. Chem. CVII, 259. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 7. — (5) Jahresber. f. 1868, 447. — (6) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 25; Ann. Chem. Pharm. CLII, 152; Zeitschr. Chem. 1870, 46.

Octylverbindungen.

ches einmal aus Steinöl, das anderemal durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das secundäre Octyljodid (1) erhalten wurde. *Das Octan des Steinöls,* dessen Siedepunkt gewöhnlich als zwischen 116 und 120° schwankend angegeben wird, scheint höher zu sieden. Schorlemmer fand, dafs bei lange fortgesetzter fractionirter Destillation die Hauptmenge zwischen 120 und 125° übergehe. Er erhitzte dieselbe mit Salpetersäure lange Zeit und fractionirte sie wiederholt über Natrium. Die bei weitem gröfste Menge ging nun zwischen 122 und 125° über und diese wurde durch geeignetes Behandeln mit Chlor in *Octylchlorid* verwandelt, das als eine farblose, nach Orangen riechende, bei 173 bis 176° siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Bei der weitergehenden Behandlung, Erhitzen des Octylchlorids mit Kaliumacetat und conc. Essigsäure auf 200° bildet sich wesentlich *Octylen*, nur in kleiner Menge *Octylacetat*, eine bei 200 bis 205° siedende, angenehm nach Birnen riechende Flüssigkeit. Der daraus dargestellte Alkohol stimmt in physikalischen und chemischen Eigenschaften genau überein mit dem aus Ricinusöl erhaltenen. Sein Siedepunkt ist 180 bis 182°; seine Oxydationsproducte sind Essigsäure und Capronsäure, als Zwischenglied ein neutrales Oel, wahrscheinlich Methylönanthol. Schorlemmer hat jedoch auch eine kleine Menge einer Säure von der Zusammensetzung der Caprylsäure erhalten, wahrscheinlich herrührend von einer kleinen Menge eines beigemengten primären Alkohols. Der Siedepunkt des Chlorids stimmt eben so genau überein mit dem der entsprechenden Verbindung aus Ricinusöl, der des Acetats ist höher; das secundäre Octylacetat siedet nach Bouis bei 193°, was auch mit der Angabe von Cahours und Pelouze stimmt, welche dasselbe aus bei 116 bis 118° siedendem Octan dargestellt haben. Das *Octan,* welches

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 447.

Octylverbindungen.

man durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das secundäre Octyljodid erhält, siedet ganz constant bei 124°; das daraus dargestellte Chlorid riecht nur schwach orangeähnlich und hat den Siedepunkt 174 bis 176°. Mit concentrirter Essigsäure und Kaliumacetat während einiger Stunden auf 200° erhitzt, bilden sich in gleicher Menge Octylacetat und Octylen. Das Acetat siedet bei 198 bis 202° und riecht angenehm nach Birnen. Der daraus dargestellte Alkohol hatte keinen constanten Siedepunkt, er destillirte zwischen 180 und 190°. Die Hauptmenge ging zwischen 182 und 186° über; sein Geruch war dem des Methylhexylcarbinols sehr ähnlich. Seine Oxydationsproducte waren Caprylsäure, ein neutrales Oel; dagegen entstand keine Spur von Essigsäure, woraus hervorgeht, daſs die alkoholische Flüssigkeit einen primären Octylalkohol enthielt. Derselbe scheint verschieden zu sein von dem von Zincke (1) aus dem ätherischen Oele der Samen von Heracleum Spondylium dargestellten primären Octylalkohol. Die Caprylsäure Schorlemmer's erstarrt auf Wasser schwimmend noch nicht bei 0° und wäre demnach verschieden von der, welche in Fetten vorkommt, sowie von der, welche Zincke erhielt. Das neutrale Oel, welches sich neben der Säure gebildet hatte, hält Schorlemmer für ein Aceton; mit Natriumbisulfit giebt es eine krystallinische Verbindung. Seine Oxydationsproducte mit Chromsäure sind wahrscheinlich Propionsäure und Valeriansäure, dagegen wieder keine Spur Essigsäure. Dieses veranlaſst Schorlemmer, neben dem primären Alkohol in der alkoholischen Flüssigkeit einen secundären Alkohol anzunehmen, der aber bestimmt verschieden ist von dem Methylhexylcarbinol und in dem er das Aethylamylcarbinol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}CHOH$ vermuthet. Schorlemmer hebt als sehr

(1) Siehe diesen Bericht S. 370.

bemerkenswerth hervor, dafs das im Steinöl enthaltene Octan hauptsächlich Methylhexylcarbinol giebt, während, wenn man Methylhexylcarbinol in Octan überführt und dann daraus den Alkohol wieder darstellt, man ein Gemenge eines primären Octylalkohols mit Aethylamylcarbinol erhält. Er erklärt die Thatsache, dafs die aus den Kohlenwasserstoffen dargestellten Alkohole bei der Oxydation neben Säuren, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecul haben, auch Acetone liefern, durch das Vorhandensein von Gemischen aus primären und secundären Alkoholen.

Octylalkohol. Th. Zincke (1) fand bei der Untersuchung des ätherischen Oeles von *Heracleum Spondylium*, dafs dasselbe hauptsächlich aus Aetherarten eines Octylalkohols mit Essigsäure und Capronsäure besteht. Das aus 80 Pfd. der Frucht von Bärenklau durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene Oel (120 Grm.) wurde durch fractionirte Destillation in drei Hauptheile geschieden, deren erster bei 190 bis 195° (gröfstentheils Octylalkohol), der mittlere gröfsere Theil aber bei 206 bis 208° siedete. Dieser bestand aus *Essigsäure-Octyläther* $C_8H_{17}O . C_2H_3O$; sein spec. Gewicht betrug 0,8717 bei 16°; er zeigte einen angenehmen apfelsinenartigen Geruch und gewürzhaften Geschmack. Durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilauge wurde der *Octylalkohol* $C_8H_{17} . OH$ daraus abgeschieden und als farblose ölartige, bei 190 bis 192° siedende Flüssigkeit von 0,830 spec. Gew. bei 16° erhalten. In Wasser ist er fast unlöslich, mit Weingeist oder Aether mischbar. Die mit dem Kali in Verbindung getretene Säure wurde durch die Darstellung und Analyse verschiedener Verbindungen als *Essigsäure* erkannt.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 1; Zeitschr. Chem. 1869, 55; Bull. soc. chim. [2] XII, 144.

Octylalkohol.

Aus dem Octylalkohol wurden ferner folgende Verbindungen dargestellt. *Octylchlorid* $Є_8H_{17}Cl$; farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, in verdünntem Weingeist schwer, in absolutem, sowie in Aether leicht löslich. Siedepunkt 179°,5 bis 180°,5, spec. Gew. 0,880 bei 16°. *Octylbromid* $Є_8H_{17}Br$. Farblose Flüssigkeit von 1,116 spec. Gew. bei 16°. Siedepunkt 198 bis 200°. *Octyljodid* $Є_8H_{17}J$, mit amorphen Phosphor und Jod dargestellt, siedet bei 220 bis 222°, spec. Gew. 1,338 bei 16°. Bei der Destillation färbt es sich roth. *Valeriansäure-Octyläther* $Є_8H_{17}Θ . Є_5H_9Θ$, durch Erhitzen des Bromids mit valerians. Kali in zugeschmolzenem Rohr bereitet, kochte bei 249 bis 251°; spec. Gew. 0,8624 bei 16°. *Octylsäure-Octyläther* $Є_8H_{17}Θ . Є_8H_{15}Θ$, wurde durch Oxydation des Alkohols als farbloses, geschmack- und geruchloses Oel von 0,8625 spec. Gew. bei 16° erhalten. Es siedet bei 297 bis 299°. *Benzoësäure-Octyläther* riecht schwach aromatisch und siedet bei 305 bis 306°.

Aus dem höher siedenden Theil des ursprünglichen ätherischen Oels wurde der bei 268 bis 271° siedende *Capronsäure-Octyläther* $Є_8H_{17}Θ . Є_6H_{11}Θ$ abgeschieden. Die durch Verseifung daraus dargestellte *Capronsäure* kochte zwischen 200 und 205°. Bei gewöhnlicher Temperatur ölartig, erstarrte sie bei etwa — 10° zu einer weifsen Masse. Sie hat einen schwachen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren und ist in Wasser schwer löslich. Ihr *Kalksalz* $(Є_6H_{11}Θ_2)_2Ca + H_2Θ$ scheidet sich beim Verdunsten in dünnen glänzenden Blättchen aus, die an der Luft verwittern. Es löst sich in viel heifsem Alkohol und schmilzt bei 285 bis 290°. Das *Barytsalz* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in ziemlich dicken Blättchen, die bald matt werden. Das *Silbersalz* $Є_6H_{11}Θ_2Ag$ ist in viel heifsem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten flockig aus. Die Identität dieser Säure mit der Capronsäure aus anderen Quellen läfst sich vorläufig nicht feststellen. Freie Capronsäure (nebst viel Essigsäure) wurde

auch in dem bei der Destillation der Früchte mit Wasserdämpfen übergehenden Wasser nachgewiesen.

Der hohe Siedepunkt des oben beschriebenen *Octylalkohols,* welcher mit dem nach H. Kopp's Regel (z. B. $78^0 + 6 . 19^0 = 192^0$) berechneten übereinstimmt, machen es wahrscheinlich, dafs derselbe ein *primärer* Alkohol ist. In der That wurde auch durch Oxydation desselben mit chroms. Kali und Schwefelsäure *Octylsäure* $C_8H_{16}O_2$ als strahlig krystallinische Masse, von scharfem ranzigem Geschmack und schwachem Geruch erhalten. Sie schmilzt bei 16 bis 17° und siedet bei 232 bis 234°. In geschmolzenem Zustand riecht sie schweifsähnlich, ihr Dampf reizt zum Husten. Spec. Gew. 0,9139 bei 20°. Selbst in heifsem Wasser ist sie schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten unter 10° fast vollständig in dünnen Blättchen aus.

Octylsäure.

Das *Natronsalz* $C_8H_{15}O_2Na$ ist seifenartig, in Weingeist löslich, woraus es beim Verdunsten zuweilen schuppig krystallisirt. Der *octyls. Baryt* $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$ krystallisirt beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung in dünnen flachen Nadeln, die trocken perlmutterartigen Fettglanz zeigen. In viel heifsem Weingeist ist er löslich. Der *octyls. Kalk* $(C_8H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$, bildet längere dünne Nadeln von Seideglanz, schwerer in Wasser löslich als das Barytsalz. In Weingeist ist er schwer löslich. Das *Magnesiasalz* fällt bei der doppelten Zersetzung in silberglänzenden Schuppen nieder, die sich in kochendem Wasser lösen. *Octyls. Blei* $(C_8H_{15}O_2)_2Pb$ wird als amorpher, bei 83 bis 84° schmelzender Niederschlag erhalten, der nicht in Wasser, aber in heifsem Weingeist löslich ist und daraus in Blättchen krystallisirt. Das *Kupfersalz* $(C_8H_{15}O_2)_2Cu$ ist ein grüner Niederschlag, der beim Kochen harzartig sich zusammenballt, bei 264 bis 266° schmilzt und aus kochendem Weingeist krystallisirt. Das *Zinksalz* $(C_8H_{15}O_2)_2Zn$ wird als weifser schuppiger Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser etwas löslich ist. Es schmilzt bei

134 bis 135°; kochender Weingeist löst es und scheidet es krystallinisch ab. Das *Silbersalz* $C_8H_{15}O_2Ag$ ist ein weifser käsiger Niederschlag, der wenig empfindlich gegen Licht, sich beim Kochen mit viel Weingeist oder Wasser löst und flockig wieder niederfällt. Das *Quecksilberoxydsalz* ist ein weifser, in heifsem Wasser erweichender und sich lösender Niederschlag. Er schmilzt bei 113 bis 114°. Der *Octylsäure-Aethyläther* $C_8H_{15}O_2 . C_2H_5$ ist ein angenehm ananasartig riechendes, leicht bewegliches Oel, von 0,8728 spec. Gew. bei 16°; es siedet bei 204 bis 206°.

Octylwasserstoff.

Zincke stellte aus obigem Octylalkohol auch den *Octylwasserstoff* dar, und zwar aus dem Jodid durch Natriumamalgam und Rectification über Natrium, eine Methode, welche er nicht empfehlenswerth fand. Der *Octylwasserstoff* C_8H_{18} zeigte den Siedepunkt 124 bis 125° und bei 16° das spec. Gew. 0,7124. Nebenbei wurde das bei 278° siedende *Dioctyl* $C_{16}H_{34}$ erhalten, welches durch Abkühlen seiner Lösung in Aetherweingeist mittelst einer Kältemischung in blendend weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, von 21° Schmelzpunkt, erhalten wurde.

Der Octylwasserstoff erscheint hiernach mit dem aus dem Ricinusölalkohol erhaltenen Kohlenwasserstoff (1) übereinstimmend, verschieden von dem isomeren Kohlenwasserstoff aus Petroleum (vgl. d. Bericht S. 368). Zincke giebt nach Schorlemmer's Vorgang obigem Alkohol die Structurformel :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix}\right\}CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right. .$$

Oxydation von Octylalkohol.

P. de Clermont (2) erhielt bei der Oxydation von *Octylalkohol*, der aus Octylen dargestellt (3) war, durch eine Mischung von chromsaurem Kali und verdünnter

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 447. — (2) Bull. soc. chim. [2] XII, 212; Zeitschr. Chem. 1869, 727; Chem. Centr. 1869, 920. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 448.

Schwefelsäure neben Methylönanthol von dem Siedepunkt 170°, Capronsäure und Essigsäure, also die nämlichen Producte, welche auch der Alkohol aus Ricinusöl liefert. Das Octylen lieferte mit demselben Oxydationsgemenge ebenfalls Capronsäure, neben Propionsäure.

Acetochlorhydrin des Octylglycols.

P. de Clermont (1) hat das Acetochlorhydrin des *Octylglycols* durch directe Vereinigung von Octylen und Essigsäure-Chlor dargestellt :

$$C_8H_{16} + C_2H_3O . OCl = C_8H_{16}O . C_2H_3O . Cl.$$

Letzteres wurde nach Schützenberger's Angaben (2) durch Einleiten von trockener unterchloriger Säure (10 Grm.) in Essigsäure-Anhydrid (50 Grm.) dargestellt. Zu der in einer Kältemischung von Eis und Salz befindlichen Mischung von 14 Grm. Octylen mit Essigsäure-Anhydrid und -Hydrat wurde das Essigsäure-Chlor tropfenweise gebracht, dann mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene leichte Schicht entwässert und rectificirt. So dargestellt ist das Acetochlorhydrin eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, die bei 225° siedet. Spec. Gew. 1,026 bei 0° und 1,011 bei 18°. Die Dampfdichte wurde zu 7,32 gefunden. Von Kalihydrat wird es schwierig angegriffen; beim Erhitzen damit in verschlossenen Gefäfsen auf 180° wurde es unter Bildung von *Octylenoxyd* $C_8H_{16}O$, das bei 145° siedete, gröfstentheils verseift.

Glycerin.

H. Kolbe (3) hat Seine Ansichten über die Constitution des *Glycerins* mitgetheilt. Es genügt, anzuführen, dafs er die Formel : $CH_2\left\{\begin{matrix}CH_3 \\ OH \\ OH \\ OH\end{matrix}\right\}C$ für den ungezwungensten Aus-

(1) Compt. rend. LXVIII, 1324; Bull. soc. chim. [2] XII, 96; Ann. Chem. Pharm. CLVI, 118; Zeitschr. Chem. 1869, 469; Chem. Centr. 1869, 919; Instit. 1869, 206. — (2) Jahresber. f. 1861, 347. — (3) Ann. Chem. Pharm. CL, 339.

Glycerin.

druck des chemischen Verhaltens des Glycerins hält. Wir wollen nur hervorheben, dafs hiernach das Dichlorhydrin die Formel: $C\begin{cases}CH_3\\CH_2.OH\\Cl_2\end{cases}$ erhält, wonach durch umgekehrte Substitution $C\begin{cases}CH_3\\CH_2.OH\\H_2\end{cases}$, also *normaler* Propylalkohol entstehen müfste, während nach der Angabe von H. L. Buff (1) hierbei *Isopropylalkohol* auftritt. Kolbe ist ferner durch obige Constitutionsformel genöthigt, den *Acrylalkohol* als secundären Alkohol zu betrachten, und das durch Oxydation daraus hervorgehende Acroleïn nicht als *Aldehyd*, sondern als *Keton* $CO\begin{cases}CH\\CH_3\end{cases}$ aufzufassen.

Epichlorhydrin.

L. Darmstädter (2) hat nach Zusatz von Brom zu einer Mischung gleicher Molecüle *Epichlorhydrin* und Phosphorchlorür durch Rectification zwei Flüssigkeiten erhalten, nämlich Phosphoroxychlorid und *Dibromchlorhydrin* (3) $C_3H_5Br_2Cl$. Letzteres ging bei 195 bis 200° über, zeigte ein spec. Gew. 2,004 bei 15° und roch ähnlich wie Dichlorhydrin. Er giebt folgende Bildungsgleichung:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ \left.\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + PCl_3, Br_2 = \begin{matrix}CH_2Cl\\CHBr\\CH_2Br\end{matrix} + PCl_3O$$

und hebt hervor, dafs man hiernach in dem Epichlorhydrin nicht das Vorhandensein der Hydroxylgruppe annehmen könne.

Dichlorhydrin.

O. Pazchke (4) hat das *Dichlorhydrin*, welches man durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von 4 Thl. Glycerin und 3 Thl. Eisessig erhält, mit dem durch directe Vereinigung von Epichlorhydrin und rauchender

(1) Jahresber. f. 1867, 574. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 214; Ann. Chem. Pharm. CLII, 319; Zeitschr. Chem. 1869, 441. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 461. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 614.

Salzsäure sich bildenden Dichorhydrin verglichen und beide identisch gefunden.

Glycerin-disulfosäure.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von O. Pazschke (1) entsteht bei der Einwirkung von neutralem schwefligs. Kali auf *Epichlorhydrin* dieselbe *Glycerindisulfosäure*, welche Schäuffelen (2) aus Dichlorhydrin erhielt. Da hierbei zufolge der Gleichung :

$$C_3H_5ClO + 2K_2SO_3 + H_2O = C_3H_6O(SO_3K)_2 + KCl + KOH$$

Kalihydrat frei wird, wirkt dieses zum Theil weiter zersetzend auf Epichlorhydrin ein. Epichlorhydrin wirkt ferner auf eine wässerige Lösung von *Cyankalium* heftig ein und beim Abkühlen scheiden sich feine, in Wasser und Weingeist lösliche Blättchen ab. Sie sind in Aether wenig löslich, entwickeln beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und scheinen die der Formel C_4H_5NO entsprechende Zusammensetzung zu besitzen.

Oxydation des Glycerins.

W. Heintz (3) hat bei der Darstellung der Glycerinsäure nach der Methode von Beilstein (4) als weitere Producte der Oxydation des Glycerins Traubensäure, Ameisensäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure erhalten. Nachdem sich die Anfangs übereinanderstehenden Schichten, Salpetersäure (1,5) und Glycerin, mit einander beim Stehenlassen gleichmäfsig gemischt hatten, wurde nach dem Eindampfen im Wasserbade zum Syrup die rohe Glycerinsäure allmälig mit Bleioxyd versetzt und die Niederschläge, welche durch partielle Sättigung nach einander erhalten wurden, gesondert untersucht. Während so zuerst oxals. Bleioxyd gefällt wurde, erwiesen sich spätere Bleifällungen wesentlich als traubens. Bleioxyd. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene freie Säure gab mit Gypslösung versetzt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag, und die kleinen

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 613. — (2) Jahresber. f. 1868, 596. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLII, 325; Zeitschr. Chem. 1870, 183; Chem. Centr. 1870, 316; Bull. soc. chim. [2] XIII, 438. — (4) Jahresber. f. 1861, 668.

Oxydation des Glycerins.

Kryställchen, welche sich ausschieden, waren nicht Quadratoctaëder, sondern von prismatischer Form. Die Traubensäure selber, wie das Kalksalz, wurden analysirt. Der bei 140 bis 145° getrocknete traubens. Kalk hält noch 1 Mol. Wasser zurück, welches erst gegen 200° vollkommen entweicht. Die Krystalle der Säure erscheinen als schiefe rhombische Prismen. Die drei Winkel, welche die eine der Prismenflächen mit den beiden Abstumpfungsflächen der Seitenkanten und diese unter sich bilden, wurden zu 119°30′, 146°30′, 153° gefunden, nahe wie frühere Messungen von de la Provostaye. Der auffallenden Thatsache gegenüber, dafs ein Körper, dessen Molecul 4 Atome Kohlenstoff enthält, aus dem Glycerin, einer nur 3 Atome Kohlenstoff enthaltenden Substanz, entstanden sein sollte, konnte eine Verunreinigung des Glycerins durch Rohr- oder Traubenzucker vermuthet werden, diese wurden jedoch nicht gefunden. Da man sich die Traubensäure durch gleichzeitige Oxydation von Glycerinsäure und Ameisensäure entstanden denken kann :

$$CH_2O_2 + C_3H_6O_4 + O = H_2O + C_4H_6O_6$$

und Huppert (1) bei der Oxydation des Glycerins wirklich Ameisensäure erhielt, eine Thatsache, welche von Heintz weiter bestätigt wird, so versuchte Letzterer die directe Synthese auf diesem Wege. Heintz mischte die syrupartige Glycerinsäure, welche aus etwa 250 Grm. glycerins. Bleioxyd erhalten worden war, mit 60 Grm. Ameisensäure vom spec. Gew. 1,09 und 40 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5. Die Mischung erwärmte sich und stiefs rothe Dämpfe aus. Im Wasserbade wurde zum Syrup eingedunstet. Der Rückstand, mit Wasser gemischt und mit Kalkmilch fast gesättigt, liefs ein feines weifses Pulver von oxals. Kalk zu Boden fallen. Die erwartete

(1) Jahresber. f. 1863, 502.

Oxydation des Glycerins.

Bildung der Traubensäure gelingt nicht auf diesem Wege. Ein gleich negatives Resultat erhielt Heintz bei der Oxydation von Glycolsäure mittelst Salpetersäure, welche sich auch bei der Oxydation des Glycerins bildet, indem Er erwartete, daſs 2 Mol. Glycolsäure unter Verlust von je 1 H sich zu Traubensäure vereinigen sollten. Er erhielt natürlich nur Oxalsäure. Heintz vermuthet daher auf Grund dieser Versuche in dem Glycerin noch einen anderen Körper $ϹH_2ΘH . ϹH(ΘH) . ϹH(ΘH) . ϹH_2ΘH$, worüber die Elementaranalyse nicht entscheiden kann. Während die Traubensäure in dem nicht löslichen Bleisalz enthalten war, welches bei allmäliger Neutralisation der rohen Glycerinsäure zu Boden fiel, fand sich die Glycolsäure in der Mutterlauge von der Krystallisation des glycerins. Bleioxyds neben viel Glycerin vor. Die braune syrupartige, keine Krystalle mehr liefernde Mutterlauge wurde mit wenig Wasser, dann unter stetem Umrühren mit kleinen Mengen Alkohol, und zuletzt, sobald die dadurch entstehende Trübung nicht mehr verschwand, schnell mit einer gröſseren Menge Alkohol vermischt. Es entstand dadurch ein klebrig zusammenballender Niederschlag, und durch Wiederholung dieser Operation wurde das Glycerin ganz entfernt. Aus der mittelst Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz abgeschiedenen Glycolsäure wurde das Kalksalz dargestellt und untersucht. Dieses war noch etwas unrein; es wurde in das Kupfersalz verwandelt, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem und selbst kochendem Wasser leicht von Beimengungen (Glycerinsäure) zu trennen war. Den Vorgang bei der Oxydation des Glycerins erklärt Heintz folgendermaſsen. Aus der zuerst gebildeten Glycerinsäure, $ϹΘΘH . ϹH(ΘH) . ϹH_2ΘH$, schwindet zuerst das mittlere Glied, indem es 1 At. Sauerstoff aufnimmt und in Ameisensäure übergeht, während die beiden äuſseren Glieder zu Glycolsäure zusammentreten. Diese wird dann successive in Glyoxylsäure und Oxalsäure weiter oxydirt.

Propylphycit.

Carius hatte durch Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin eine als *Dichlorbromhydrin* (1) bezeichnete Substanz, deren Formel $C_3H_5OCl_2Br$ sein sollte, erhalten, welche durch Zersetzung mit Barythydrat den sog. *Propylphycit*, $C_3H_4(OH)_4$, gab. Die Existenz eines *vierwerthigen* Alkohols mit 3 At. Kohlenstoff wurde für unwahrscheinlich erklärt, durch Versuche von Claus (2) aber die alkoholische Natur des Körpers in Frage gestellt, derselbe vielmehr als *Aldehyd* der Glycerinsäure bezeichnet.

Neuerdings erschien nun eine, aus dem Laboratorium von Carius hervorgegangene Arbeit von J. G. Wolff (3), welche die früheren Angaben von Carius durchaus zu bestätigen versucht. Das *Bromdichlorhydrin* wurde durch Erwärmen einer Mischung von 1 Mol. *trockenem* Brom und 1 Mol. Dichlorhydrin in einer mit Rückflufskühler versehenen Retorte, zuletzt unter Erwärmen auf 100° dargestellt und zeigte die früher von Carius angegebenen Eigenschaften. Wolff fand nun, dafs dieser Körper beim Schütteln mit Wasser sich vollständig in ein krystallisirbares Hydrat verwandelt, das nach Carius' Messung in rhombischen Krystallen, mit den Flächen 0 P, P, $\bar{P}\infty$ und dem Axenverhältnifs 0,5418 : 1 : 1,8752 anschiefst. Die Analyse führte zu der Formel $C_3H_7O_2Cl_2Br$, worin 1 Mol. Krystallwasser angenommen wird (4). Durch Trocknen über Schwefelsäure von Krystallwasser befreit bleibt das sog. reine Bromdichlorhydrin als gelblich gefärbtes, nicht dickflüssiges Liquidum von heftig angreifendem Geruch

(1) Jahresber. f. 1865, 499. — (2) Jahresber. f. 1868, 452. — (3) Aus dessen Inaugural-Dissertation in Ann. Chem. Pharm. CL, 28; Zeitschr. Chem. 1869, 464. — (4) Nach einer späteren Mittheilung von Carius (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 393) sind diese Krystalle vielmehr die Krystallwasserverbindung eines zur *Acetongruppe* gehörigen Körpers, von der Zusammensetzung $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O$, welcher beim Erhitzen mit Wasser, Weingeist oder Barythydrat, wesentlich in gleicher Weise, nämlich in Chlor-, Brom-Wasserstoff, Ameisensäure und Glycolsäure zerfällt.

Propylphycit. zurück. Spec. Gewicht bei 0° ist 2,172. Durch Erhitzen mit Wasser, sowie mit wasserfreiem Weingeist wurden keine bestimmt characterisirten Stoffe erhalten. In letzterem Falle wurden aufser Bichloräthyl noch höher siedende, z. B. bei 153° und 204° siedende chlor- und bromhaltige Flüssigkeiten von schwach ätherischem Geruch erhalten.

Das krystallisirte Hydrat (oder die durch Schütteln des rohen sog. Bromchlorhydrins mit Wasser erhaltene Lösung) wurde Anfangs in der Kälte, später in gelinder Wärme, mit verdünnter Barythydratlösung zersetzt, das Baryum durch Schwefelsäure genau ausgefällt, dann mit kohlens. Blei gesättigt und der eingedampfte Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen (welche letzteren Operationen mehrfach wiederholt wurden). Nachdem zuletzt Spuren von gelöstem Blei durch Schwefelwasserstoff, und noch vorhandener Chlorwasserstoff durch kohlens. Silber entfernt waren, blieb beim Verdunsten im Vacuum der sog. Propylphycit als vollkommen neutrale, süfs und gummös schmeckende, gelblich zähe Masse zurück. Seine wässerige Lösung löst Barythydrat auf, welches dann durch Kohlensäure nicht fällbar ist. Bei raschem Erhitzen auf 190° zersetzt er sich unter Entwickelung brennbarer Gase, Acroleïn und Säuren. Durch Einwirkung von Chlorschwefel, sowie von Jodwasserstoffsäure wurden keine bestimmten Resultate erhalten.—Das sog. Bromdichlorhydrin entwickelte mit Salzsäure und Zink viel *Propylen* mit Wasserstoffgas vermischt. Das Bromdichlorhydrin in alkoholischer Lösung mit 6 Mol. Kaliumsulfhydrat zusammengebracht, erwärmt sich, entwickelt Schwefelwasserstoff und scheidet auf Zusatz von Wasser eine flockige, in Wasser, Weingeist und in Aether unlösliche Masse aus. Sie ist auch in Alkalien unlöslich, wird aber von der alkoholischen Lösung der Schwefelalkalimetalle aufgelöst. In Kaliumsulfhydrat kochend gelöst erhält man beim Erkalten harte Krystallwärzchen, deren weingeistige Lösung mit Metallsalzen braun oder gelb gefärbte Niederschläge giebt. Der rost-

farbene Kupferniederschlag erhält die Formel $C_3H_6CuS_2O_2$, der aus salpeters. Quecksilberoxydlösung gefällte gelbe Niederschlag $C_3H_4Hg_2S_2O_2$ und sie werden als Metallverbindungen des Mercaptans der Propylphycitreihe betrachtet. Durch Oxydation mit Salpetersäure löst sich dieses sog. Mercaptan allmälig auf und nach dem Verdampfen und Sättigen mit kohlens. Baryt (wobei nur äufserst geringe Mengen von schwefels. Baryt hinterbleiben) erhält man ein amorphes *Barytsalz* von der Formel $C_3H_6BaS_2O_8$. Durch Umsetzung mit schwefels. Kupferoxyd wurde daraus ein *Kupfersalz* $C_3H_6CuS_2O_8$ dargestellt, das sehr hygroscopisch, in Wasser und Weingeist löslich ist. Durch Uebergiefsen mit weingeistigem Ammoniak wird es in ein dunkelblaues *Cuprammoniumsalz* verwandelt, das nach einer Kupferbestimmung die Formel $C_3H_6(CuN_2H_6)S_2O_8$ erhält.

Propylphycit.

Wolff beschreibt auch noch die von Ihm bei der Behandlung von Dichlorhydrin mit Chlorgas erhaltenen Resultate. Bringt man in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche Dichlorhydrin und setzt sie verschlossen dem directen Sonnenlicht oder auch dem Tageslicht einige Tage aus (schneller erreicht man dasselbe, wenn man einen trockenen Chlorstrom durch Dichlorhydrin bei 40° leitet), wäscht dann mit Wasser und rectificirt, so geht bei 172 bis 173° ein farbloses Oel über, von 1,432 spec. Gewicht bei 14°. Wolff leitet aus Seinen Analysen die Formel $C_3H_5Cl_3O$ für diese Verbindung ab. Sie gleicht auch im Geruch der oben beschriebenen Chlorbromverbindung und geht wie diese mit Wasser eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung ein, die schon bei — 4° schmilzt.

Wolff ermittelte noch das spec. Gewicht und die Ausdehnung des von Carius als *Triäthylpropylphycit* bezeichneten Körpers. Ersteres ist 0,976 bei 0°; der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 38° 0,00096 für 1°; zwischen 0 und 84° 0,00113 für 1°. Mit Wasser zusammengebracht trübt er sich und sinkt in dem Wasser zu Boden.

Propylphycit. A. Claus (1) theilt einige Bemerkungen über die Angaben von Wolff mit. Wir heben nur hervor, dafs Er seine Ansicht, der Propylphycit sei wesentlich Glycerinsäure-Aldehyd, aufrecht hält. Er theilt ferner mit, dafs man bei Gegenwart von Wasser, wie ohne dieses, durch Behandlung von Dichlorhydrin mit Brom dasselbe Product erhalte, welches mit Wasser eine krystallisirbare Verbindung gebe. Das durch Zerlegung mit Barythydrat entstehende Product zeigte nach Entfernung der Metalle stets eine saure Reaction. Nach dem Sättigen mit Barythydrat liefs sich der Baryt durch Kohlensäure nicht ausfällen. Die Formel des sog. Propylphycit-Mercaptans scheint Ihm sehr zweifelhaft.

Allylalkohol. B. Tollens und H. Henninger (2) haben den aus Glycerin durch Erhitzen mit Oxalsäure entstehenden *Allylalkohol* (3) näher untersucht. Die hierbei zuerst stattfindende Kohlensäureentwickelung verlangsamt sich allmälig, beginnt aber gegen 190° von Neuem. Es geht hierbei Allylalkohol mit anderen Körpern über, von denen er durch Behandlung mit Kalihydrat, zuletzt mit wasserfreiem Baryt und Rectification befreit wird. Er siedet bei 90 bis 92°; in einer Kälte von — 90° erstarrt er. Der Allylalkohol entsteht durch weitere Zerlegung des zuerst gebildeten Monoformins (Ameisensäureglycerinäther) :

$$C_3H_5(OCHO).(OH)_2 = C_3H_5.OH + CO_2 + H_2O.$$

Das Monoformin läfst sich durch Schütteln mit Aether ausziehen und bleibt beim Verdunsten desselben als ein neutrales Oel zurück, das im luftverdünnten Raum bei 165° siedet, für sich erhitzt aber unter Freiwerden von Kohlensäure in Allylalkohol übergeht.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 110; Zeitschr. Chem. 1869, 670. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 38; Compt. rend. LXVIII, 266; Zeitschr. Chem. 1869, 88; J. pr. Chem. CVII, 183; Bull. soc. chim. [2] XI, 394. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 450.

Allylalkohol.

B. Tollens (1) giebt an, der *Allylalkohol* vereinige sich nur sehr schwierig mit nascirendem Wasserstoff und bilde dann keinen *Isopropylalkohol*, wohl aber, wie es scheint, etwas normalen Propylalkohol. Bei Einwirkung von Chlor auf eine wässerige Lösung von Allylalkohol entsteht neben anderen Producten eine bei 180 bis 184° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2O$, welche mit Natriumamalgam wieder Alkohol zu liefern scheint, wie Markownikoff's analoge Bromverbindung.

B. Tollens (2) hat ferner aus Allylalkohol mit Bromphosphor das *Allylbromid* C_3H_5Br dargestellt und giebt an, dafs sein spec. Gewicht 1,452 bei 0°, sein Siedepunkt 70° sei. Es tauscht sein Brom beim Zusammenkommen mit Kalium- oder Silbersalzen leicht aus. In einer späteren Mittheilung (3) giebt Er den Siedepunkt 70 bis 71°,5 bei 772,6 MM. Druck an. Das aus Allylalkohol und Phosphorchlorür bereitete *Allylchlorid* zeigte den Siedepunkt 46 bis 47°,5 (bei 772,5 MM. Druck). Dieselbe Verbindung aus Allylalkohol und Salzsäure dargestellt kochte bei 45,5 bis 47° (756,9 MM. Druck). Ueber Siedepunktsdifferenzen, namentlich zwischen den Allylverbindungen, Propylverbindungen und Aethylverbindungen, haben A. Oppenheim (4) und B. Tollens (5) Bemerkungen mitgetheilt.

Diallyl und Untersalpetersäure.

Das *Diallyl* verbindet sich, nach L. Henry (6), sehr leicht und lebhaft mit *Untersalpetersäure* zu einem Körper von der Formel $C_6H_{10}(NO_2)_4$. Man erhält denselben durch Eintragen der Untersalpetersäure in eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in absolutem Aether, die durch ein

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 124; Zeitschr. Chem. 1869, 174. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 40; Compt. rend. LXVIII, 268; Zeitschr. Chem. 1869, 344; J. pr. Chem. CVII, 185; Bull. soc. chim. [2] XI, 394. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 82; Bull. soc. chim. [2] XI, 398. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 46. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 83. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 279; Zeitschr. Chem. 1869, 479.

Gemisch aus Eis und Kochsalz abgekühlt ist. Er bildet weiſse Krystalle. Henry glaubt, daſs dieses eine neue Methode zur Darstellung von Nitroproducten geben wird.

Diallyl und unterchlorige Säure.

— Das *Diallyl* verbindet sich auch leicht mit unterchloriger Säure. Es entwickelt sich viel Wärme, und der Kohlenwasserstoff, der leichter als Wasser ist, verwandelt sich in ein fettartiges schweres Oel, das *Dichlorhydrin*, von der Zusammensetzung $\Theta_6H_{10}(\Theta H)_2Cl_2$. Nimmt man für das *Allyl* die mögliche und selbst wahrscheinliche Formel

$$\begin{matrix} \Theta H_2 \\ \Theta H \\ \Theta H_2 \end{matrix}$$

an, so würde dieses *Hexylendichlorhydrin* folgende Constitution haben :

$$\begin{matrix} \Theta H\left\langle\begin{matrix}\Theta H_2 . \Theta H \\ \Theta H_2 . Cl\end{matrix}\right. \\ | \\ \Theta H\left\langle\begin{matrix}\Theta H_2 . Cl \\ \Theta H_2 . \Theta H.\end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Acetylen.

P. P. de Wilde (1) giebt an, daſs *Acetylengas* sich mit Wasserstoffgas direct vereinigt unter dem Einfluſs von Platinschwarz in der Kälte. Bei überschüssigem Wasserstoffgas nehme 1 Vol. Acetylen 2 Vol. Wasserstoffgas auf, so daſs also Θ_2H_6 entstehe; wenn Wasserstoff in geringerer Menge vorhanden sei, scheine Aethylen sich zu bilden.

Acetylenquecksilberverbindung.

Leitet man, nach H. Bassett (2), einen Strom von Leuchtgas (oder überhaupt acetylenhaltiges Gas) durch eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, so entsteht ein hellgelber Niederschlag $\Theta_2H\text{Hg}J + \text{Hg}\Theta$, der beim Erhitzen schwach explodirt, und mit Salzsäure *Acetylengas* entwickelt.

Acetylen und Brom.

Man hat angegeben (3), daſs das Acetylen bald leicht, bald nur schwierig mit Brom sich vereinigt; Berthelot (4)

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 103. — (2) Chem. News XIX, 28; Zeitschr. Chem. 1869, 314; Bull. soc. chim. [2] XII, 270. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 487. — (4) Bull. soc. chim. [2] XI, 372; Zeitschr. Chem. 1869, 532.

hat nun gefunden, dafs das Licht eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Verbindung ist. Sollte bei der Analyse von Gasgemengen das Acetylen nicht durch Brom absorbirt werden, so geschieht diefs stets durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, während $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde.

Chlorüre des Acetylens.

Berthelot und Jungfleisch (1) liefsen *Acetylen* auf Antimonchlorid einwirken. Unter lebhafter Wärmeentwickelung entsteht die Verbindung $Є_2H_2SbCl_5$, schöne, sehr voluminöse, krystallinische Lamellen, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörend. Die Verbindung ist sehr veränderlich. Wasser zersetzt sie unmittelbar. Beim Erhitzen spaltet sie sich in *Antimonchlorür* und *Acetylenchlorür*. Das *Acetylenchlorür* $Є_2H_2Cl_2$ ist eine klare und farblose Flüssigkeit mit einem starken chloroformartigen Geruch, von dem Siedepunkt gegen 55°. Sein Dampf besitzt einen süfsen Geschmack und verursacht Kopfweh. Feuchte Luft verändert es. Wasser zersetzt es bei 180° in verschlossenen Gefässen langsam in Salzsäure und Condensationsproducte. Bei hundertstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 360° zerlegt es sich vollständig in schwarze blätterige Kohle und Salzsäure ohne beträchtliche secundäre Producte. — Erhitzt man die erwähnte Acetylenantimonverbindung mit einem weiteren Molecul Fünffach-Chlorantimon, so bildet sich unter heftiger Reaction *Acetylentetrachlorid* ($Є_2H_2Cl_4$) nach der Gleichung :

$$Є_2H_2SbCl_5 + SbCl_5 = Є_2H_2Cl_4 + 2\,SbCl_3.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformartigem Geschmack und Geruch. Es siedet gegen 147°. Mit Wasser bis zu 180° erhitzt verändert es sich langsam unter Bildung von Salzsäure. In einer Chloratmosphäre verwandelt es sich in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff ($Є_2Cl_6$).

(1) Compt. rend. LXIX, 542; Instit. 1869, 289; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 560; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 252; Zeitschr. Chem. 1869, 680.

Chlorüre des Acetylens.

Alkoholische Kalilösung entzieht ihm ein Aequivalent Salzsäure unter Bildung von *Monochloracetylenchlorid* $C_2HCl . Cl_2$, einer farblosen, bei 88° siedenden Flüssigkeit, welche durch Feuchtigkeit und von alkoholischer Kalilauge zerstört wird, ohne dafs das erwartete Zweifach-Chloracetylen erhalten werden konnte. — Erhitzt man das beschriebene *Acetylentetrachlorid* in zugeschmolzenen Röhren auf 300° während 15 Stunden, so verwandelt es sich in Monochloracetylenchlorid und Salzsäure. Steigert man die Hitze auf 360°, so bildet sich nach zehnstündigem Erhitzen unter Condensation neben Salzsäure nur *Hexachlorbenzol* (Chlorür von Julin).

Essigsäure und Glycolsäure aus Acetylen.

Das *Acetylenchlorür* $C_2H_2Cl_2$ liefert, nach Berthelot (1), beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge auf 230°, mit alkoholischer schon bei 100° (nach 10 Stunden), viel Essigsäure, deren Bildung nach folgender Gleichung sich erklärt :

$$C_2H_2Cl_2 + 3 KHO = C_2H_3KO_2 + 2 KCl + H_2O.$$

Das *Acetylenchlorid* $C_2H_2Cl_4$ giebt mit alkoholischer Kalilösung bei 100° eine gewisse Menge von Glycolsäure :

$$C_2H_2Cl_4 + 5 KHO = C_2H_3KO_3 + 4 KCl + 2 H_2O.$$

Beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge auf 230° erhält man Oxalsäure, für welche Bildungsweise keine Gleichung angegeben ist.

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen. Constitution des Benzols.

In Betreff der Structur des Benzols und der davon abzuleitenden Verbindungen haben viele Chemiker sich geäufsert. Indem wir auf die Abhandlungen von Carius (2), Kekulé (3), Kolbe (4), Ladenburg (5) und Wichel-

(1) Compt. rend. LXIX, 567; Ann. Chem. Pharm. CLIV, 134; Zeitschr. Chem. 1869, 683. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 287. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 362. — (4) Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe, Braunschweig 1869, S. 11. Siehe d. Ber. S. 329. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 140, 272.

Constitution des Benzols.

haus (1) verweisen, heben wir nur hervor, dafs aufser den früher schon mitgetheilten Annahmen von Kekulé (2) und Städeler (3) noch die weitere entwickelt wurde, dafs *jedes* Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen unmittelbar verbunden sei. Zur Charakteristik dieser Discussionen heben wir nur die Aeufserung Kekulé's hervor, dafs ihm die neue Annahme längere Zeit besonders eingeleuchtet habe, dafs er aber später in einer anderen Annahme viel Schönes gefunden habe, dafs ihm aber vorläufig seine ursprüngliche Hypothese immer noch als die wahrscheinlichste erscheine.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrobenzol.

H. Baumhauer (4) fand, dafs *Nitrobenzol* bei 185 bis 190° von Bromwasserstoffsäure in der nämlichen Weise zersetzt wird, wie bei niederer Temperatur von Jodwasserstoff. Da das freie Brom auf Anilinsalze substituirend einwirkt, was bei Jod nicht der Fall ist, so werden statt des Anilins Substitutionsproducte dieser Base erhalten und zwar bei glatt verlaufender Reaction nur Tribromanilin. Baumhauer erhielt Di- und Tribromanilin. Auch *Chlorwasserstoffsäure* wirkt bei 200 bis 230° auf *Nitrobenzol* ein, es entstehen farblose Würfel und Octaëder, welche vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

Dibrombenzol.

Nach der Krystallbestimmung von Ch. Friedel (5) ist das Dibrombenzol [von Couper (6)] isomorph mit dem Bichlorbenzol [nach den Messungen von Descloizeaux (7)]. Beiderlei Krystalle sind monoklinometrisch mit wenig abweichenden Kantenwinkeln.

F. Riese (8) theilt die ersten Resultate Seiner Untersuchungen über Derivate des *Dibrombenzols* mit. Bei der

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 197. — (2) Jahresber. f. 1865, 287. — (3) Jahresber. f. 1868, 491. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 122. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 16; Bull. soc. chim. [2] XI, 38 (beide Originalmittheilungen differiren in den Winkelangaben). — (6) Jahresber. f. 1857, 450. — (7) Jahresber. f. 1868, 347. — (8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 61; Zeitschr. Chem. 1869, 384; Bull. soc. chim. [2] XII, 394.

Dibrombenzol.

Darstellung gröfserer Mengen dieses Körpers auf gewöhnlichem Wege gelang es Ihm, in kleiner Menge ein flüssiges Isomeres, das *β Dibrombenzol,* in reinem Zustande zu gewinnen. Dasselbe erstarrt erst ziemlich weit unter 0°, schmilzt dann bei — 1° und siedet bei 214° unzersetzt, während das schon bekannte *α Dibrombenzol* bei 89° schmilzt und bei 219° siedet. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser entsteht aus dem neuen Körper das *β Nitrodibrombenzol* in Form schwach gelblicher nadelförmiger Krystalle, welche bei 58° schmelzen, während das *αNitrodibrombenzol* erst bei 84° sich verflüssigt. — Die Reaction zwischen *α* Dibrombenzol und Natrium verläuft mit geringer Heftigkeit und nicht vollständig. Es entstehen neben schwer zu reinigenden bromhaltigen Verbindungen von hohem Moleculargewicht geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen, darunter bei Anwendung eines sehr reinen *α* Dibrombenzols stets etwas *Diphenyl,* zugleich ein krystallisirbarer farbloser Kohlenwasserstoff, welcher erst über 360°, aber unterhalb des Siedepunktes des Schwefels destillirt, ohne dabei Zersetzung zu erleiden.

Phenylquecksilberverbindung.

Von Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Metallen kannte man seither nur das *Quecksilbernaphtyl* (1). E. Dreher und R. Otto (2) haben jetzt auch das *Quecksilberdiphenyl* und *Quecksilberditolyl* dargestellt und ersteres ausführlich untersucht. Eine Mischung von *Monobrombenzol* mit dem gleichen Volum wasserfreien Steinkohlentheeröls (zwischen 120 und 140° siedend) wird in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben mit teigigem Natriumamalgam erhitzt. Sehr erleichtert wird die Einwirkung durch Zusatz von Essigsäure-

(1) Jahresber. f. 1867, 715. — (2) Vorläuf. Anzeigen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 234; ebendas. 1869, 542, 608, 641, 674; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIV, 93.

Phenylquecksilberverbindungen.

Aethyläther (etwa 1/10 von dem Gewicht des Monobrombenzols). Nach einigen Stunden ist die Reaction beendigt und man filtrirt die heiſse Lösung von dem Quecksilber und ausgeschiedenem Bromnatrium ab, wobei man zur völligen Lösung des Quecksilberdiphenyls noch etwas Benzol zufügt. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Quecksilberdiphenyls ab, der Rest wird durch Abdestilliren der flüchtigen Theile, weniger rein, erhalten. Die Entstehung der Verbindung erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_5Br + 2\,Na + Hg = (C_6H_5)_2Hg + 2\,NaBr.$$

Das *Quecksilberdiphenyl* $(C_6H_5)_2Hg$ bildet kleine weiſse, glasglänzende, asbestartige spröde Nadeln; aus verdünnten Lösungen erhält man manchmal zolllange, büschelförmig vereinigte rhombische Prismen. Am Licht färben sie sich gelb. Sie sind geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwieriger in Aether und siedendem Weingeist, wenig löslich in kaltem Alkohol. Der Schmelzpunkt ist 120°, in höherer Temperatur lassen sie sich unzersetzt sublimiren, doch liegt ihr Siedepunkt über 300° und es erfolgt hierbei Zersetzung. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich etwas davon.

Durch trockene Salzsäure wird das Quecksilberdiphenyl unter Wärmeentwickelung schnell in Benzol und Quecksilberchlorid zersetzt :

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,HCl = 2\,C_6H_6 + HgCl_2.$$

Aehnlich wirken wässerige Salzsäure, Jodwasserstoff und mäſsig concentrirte Schwefelsäure. Rauchende Salpetersäure wirkt äuſserst energisch ein und bildet Nitrobenzol, salpeters. Quecksilberoxyd, häufig wird auch Kohle abgeschieden. Erhitzt man das Quecksilberdiphenyl rasch, so sublimirt nur ein Theil unzersetzt; leitet man die Dämpfe durch eine mit Bimsstein gefüllte, zum Glühen erhitzte Röhre, so scheidet sich Kohle ab und das Destillat besteht wesentlich aus Benzol und Diphenyl. Es ist unbestimmt, ob das Diphenyl etwa einfach durch Spaltung der

Phenylquecksilberverbindungen.

Verbindung entsteht, oder ob es ein secundäres Zersetzungsproduct ist. Das Benzol kann nach folgender Gleichung entstanden sein :

$$3\,(C_6H_5)_2Hg = 3\,Hg + 5\,C_6H_6 + 6\,C.$$

Erhitzt man ein Gemenge von Quecksilberdiphenyl und Schwefel bis die geschmolzene Masse sich zu schwärzen beginnt, so verflüchtigen sich unter lebhafter Wärmeentwickelung *Phenylsulfür* $(C_6H_5)_2S$, nebst einer kleineren Menge von *Phenylsulfhydrat* $C_6H_5.SH$, während im Rückstand hauptsächlich Schwefelquecksilber und etwas Kohle bleiben.

Durch Jod wird das Quecksilberdiphenyl (am besten beide gelöst in Schwefelkohlenstoff) in *Quecksilbermonophenyljodid* C_6H_5HgJ und *Jodbenzol* zerlegt. Ersteres scheidet sich in weifsen atlasglänzenden rhombischen Täfelchen aus. Es schmilzt bei 265 bis 266°, ist geruchlos, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leichter löslich in heifsem Benzol oder Chloroform, noch leichter in Schwefelkohlenstoff. Wird seine Lösung in Schwefelkohlenstoff nochmals mit Jod zusammengebracht, so zerfällt es beim Erwärmen in Jodquecksilber und Jodbenzol. In gleicher Weise wie gegen Jod verhält das Quecksilberdiphenyl sich gegen Brom. Mit 2 At. Brom bildet es *Quecksilbermonophenylbromid* $C_6H_5.HgBr$ (und Brombenzol), welches durch zwei weitere Bromatome in Brombenzol und Bromquecksilber übergeführt wird.

Das Quecksilbermonophenylbromid krystallisirt in weifsen atlasglänzenden rhombischen Täfelchen, die bei 291° schmelzen und sich ähnlich wie das Chlorid verhalten. Man kann es unzersetzt sublimiren.

Das *Quecksilbermonophenylchlorid* $C_6H_5.HgCl$ kann durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberdiphenyl neben Chlorbenzol erhalten werden, es läfst sich aber auch leicht durch Erhitzen gleicher Molecule Quecksilberchlorid und Quecksilberdiphenyl mit Weingeist auf 100 bis 110° darstellen :

$$(C_6H_5)_2Hg + HgCl_2 = 2\,C_6H_5\,.\,HgCl.$$

Phenylquecksilberverbindungen.

Es bildet weifse, bei 250° schmelzende atlasglänzende Täfelchen, die unzersetzt sublimirbar sind. In Betreff seiner Löslichkeitsverhältnisse gleicht es dem Bromid und Jodid.

Unterchlorige Säure wirkt auf Quecksilberdiphenyl wie freies Chlor.

Durch Natriumamalgam, sei es bei Gegenwart von Alkohol oder Benzol, wird das Quecksilberdiphenyljodid in Quecksilberdiphenyl verwandelt, indem Quecksilber und Jodnatrium gebildet werden:

$$2\,C_6H_5\,.\,HgJ + Na_2 = 2\,NaJ + Hg + (C_6H_5)_2Hg.$$

Bei Behandlung mit freiem Natrium entsteht ein brauner, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslicher Körper. Schwefelkalium liefert beim Kochen mit Quecksilberphenylbromid in weingeistiger Lösung Bromkalium, Schwefelquecksilber und Quecksilberdiphenyl:

$$2\,C_6H_5HgBr + K_2S = 2\,KBr + HgS + (C_6H_5)_2Hg.$$

Durch kochende concentrirte Essigsäure wird das Quecksilberdiphenyl in Benzol und *Quecksilbermonophenylacetat* verwandelt:

$$(C_6H_5)_2Hg + C_2H_3O\,.\,OH = C_2H_3O\,.\,O\,.\,C_6H_5Hg + C_6H_6.$$

Nach längerem Kochen, wobei das Benzol überdestillirt, vermischt man den Rückstand mit Wasser, wobei das Acetat sich abscheidet und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wird. Es bildet kleine weifse glasglänzende, schief-rhombische Prismen, schmilzt bei 140°, löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, concentrirter Essigsäure, Benzol und Weingeist.

In gleicher Weise wie die Essigsäure wirkt die Propionsäure und die Ameisensäure auf Quecksilberdiphenyl. Das entstehende *Propionat* bildet mattweifse undeutliche Krystalle, die bei 165 bis 166° schmelzen. Das analoge Formiat krystallisirt aus heifser Ameisensäure in glasglänzenden Täfelchen, die bei 171° schmelzen.

Phenylquecksilberverbindungen.

Das *Acetat* wird durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure schnell zerlegt; mit ersterer entstehen Quecksilberchlorid, Essigsäure und Benzol:

$$C_6H_5 . HgO . C_2H_3O + 2 HCl = HgCl_2 + C_2H_3O . OH + C_6H_6.$$

Bei Anwendung von Schwefelsäure entsteht statt des Quecksilberchlorids das Sulfat.

In ähnlicher Weise erfolgt die Zerlegung durch Natriumamalgam in wässeriger Lösung, indem Essigsäure, Benzol und Quecksilber auftreten. Durch Erhitzen der wässerigen Lösung des Acetates mit Jod erhält man neben Jodquecksilber Jodbenzol und Essigsäure. Die Flüssigkeit enthält auch Jodsäure.

Durch Schwefelwasserstoff, oder besser durch Erwärmen mit Schwefelammonium erhält man aus dem Acetat Schwefelquecksilber, Benzol und essigs. Ammoniak.

Beim Erhitzen schmilzt das Acetat Anfangs, zersetzt sich unter lebhafter Reaction, wobei Benzol, Essigsäurehydrat, Essigsäure-Anhydrid, Diphenyl, Kohle und Quecksilber auftreten. Erhitzt man das Acetat mit Schwefel, so entstehen neben Benzol, Essigsäure (Hydrat und Anhydrid) und Schwefelquecksilber zwei schwefelhaltige Körper, von denen der *eine Phenylsulfid* zu sein scheint.

Die Versuche, durch Behandlung von Bromnitrobenzol mit Natriumamalgam ein nitrirtes Quecksilberdiphenyl darzustellen, mifslangen eben so, wie die directe Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilberdiphenyl.

Kocht man eine concentrirte wässerige Lösung von übermangans. Kali mit Quecksilberdiphenyl bis zu vollständiger Entfärbung und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so scheidet sich, indem Kohlensäure entweicht, *Oxyquecksilberphenyl* $C_6H_5Hg . OH$ als weifses Pulver ab, während Oxalsäure gelöst bleibt. Nach dem Umkrystallisiren aus viel heifsem Wasser ist die Oxyverbindung ein weifses, in kaltem Wasser kaum lösliches, sauer reagirendes Pulver, das in Alkalien und kohlens. Alkalien leicht löslich

Phenylquecksilberverbindungen.

ist. Es sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in glasglänzenden, bei 151 bis 152° schmelzenden Krystallen. Die Dämpfe reizen die Respirationsorgane heftig.

Durch trockene *unterchlorige Säure* wird das Quecksilberdiphenyl unter Feuererscheinung zersetzt; die Producte sind wesentlich dieselben, wie bei der Einwirkung von Chlorgas.

Erhitzt man ein Gemenge von *Quecksilberdiphenyl* mit *Aethylenbromid* in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200°, so erhält man *Quecksilbermonophenylbromid* und andere unbestimmte Producte. Vielleicht entsteht hierbei *Bromäthylphenyl* nach der Gleichung :

$$(C_6H_5)_2Hg + C_2H_4Br_2 = C_6H_5HgBr + C_6H_5 . C_2H_4Br.$$

Beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit *Zink* auf 180° entstand Zinkamalgam und voraussichtlich *Zinkdiphenyl*. Eine Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol gab beim Kochen mit *Natrium* unter Bildung von Natriumamalgam unlösliche braune Körper. Beim Erhitzen von *Phosphorchlorür* mit Quecksilberdiphenyl auf 180° entstand viel Quecksilbermonophenylchlorid, vielleicht neben *Triphenylphosphin* :

$$3 (C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = 3 C_6H_5 . HgCl + (C_6H_5)_3P.$$

Die Versuche, das Quecksilber durch Kupfer oder Eisen zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

Brombenzolsulfosäure.

B. Genz (1) hat *Brombenzolsulfosäure* durch Erhitzen von (1 Mol.) Benzolsulfosäure mit Wasser und (1 Mol.) Brom auf 150° dargestellt. Es fand dabei eine theilweise Zerlegung in Monobrombenzol und Schwefelsäure statt, gleichzeitig aber entstehen noch einige in Wasser unlösliche krystallinische Körper. Nach dem Eindampfen wurde die wässerige Lösung mit Bleicarbonat gesättigt, das

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 405; Zeitschr. Chem. 1869, 691 ; Bull. soc. chim. [2] XIII, 159.

Brombenzol-sulfosäure. Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, worauf durch Verdunsten die *Brombenzolsulfosäure* in zerfliefslichen Krystallen erhalten wurde. Das *Barytsalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + H_2O$ bildet kleine weifse warzenförmige Krystallmassen, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, fast unlöslich in Weingeist. Das *Kupfersalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Cu$ wurde in grünlichen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Blättchen erhalten. Das Ammoniaksalz krystallisirt auch in Blättchen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat schien *Resorcin* zu entstehen (vgl. unten).

A. Ross Garrick (1) hat einige Sulfosäuren des Benzols näher untersucht, welche im Allgemeinen schon früher beschrieben waren. Die durch Auflösen von *Monobrombenzol* in rauchender Schwefelsäure entstehende *Brombenzolsulfosäure* (2) wurde als strahlig-krystallinische, bei 88° schmelzende Masse erhalten. Das *Bleisalz* derselben $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb$ bildet characteristische grofse halbkugelige Aggregate und ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich. *Kupfersalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Cu + 6H_2O$, schöne hellblaue monoklinische Tafeln, leicht löslich in Wasser. *Zinksalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Zn + 6H_2O$, gut ausgebildete farblose trikline Krystalle. *Barytsalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$, silberglänzende durchsichtige Blättchen. *Kalksalz* $(C_6H_4BrSO_3)Ca + 2H_2O$, grofse verwitternde monokline Krystalle. *Kalisalz* $C_6H_4BrSO_3K$, gut ausgebildete rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es *Resorcin*, gehört mithin in die *Parareihe* (1, 4).

Durch Erhitzen von Benzolsulfosäure (mit oder ohne Wasser) mit Brom auf 100° entseht neben anderen Producten eine von Garrick als *Isobrombenzolsulfosäure* bezeichnete Säure. Der wässerige Auszug wurde eingedampft, mit kohlens. Blei gesättigt und das Bleisalz wiederholt umkrystallisirt. Die durch Schwefelwasserstoff daraus abge-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 549; Bull. soc. chim. [2] XIII, 157. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 450.

Brombenzolsulfosäure.

schiedene Säure krystallisirt schwierig und zerfliefst äusserst leicht. Das *Bleisalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb + 3H_2O$, bildet weifse körnige Krystalle, leichter in Wasser löslich, als das oben beschriebene isomere Salz. *Zinksalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Zn + 6H_2O$, undeutliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle. *Barytsalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$, leicht lösliche, strahlig-krystallinische Masse. *Kalksalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Ca + H_2O$, kleine leicht lösliche Krystalle, nicht verwitterbar. *Kalisalz* $C_6H_4BrSO_3K + H_2O$, sternförmig gruppirte Krystalle, äufserst leicht löslich. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat wurden die Reactionen des Hydrochinons erhalten, weshalb die Säure wahrscheinlich der Metareihe (1, 2) angehört.

Benzoldisulfosäure.

Auch die *Benzoldisulfosäure* stellte Garrick nach dem Verfahren von Buckton und Hofmann (1) aus Benzolsulfosäure dar. Das *Bleisalz* $C_6H_4(SO_3)_2Pb + 2H_2O$ wurde in kleinen körnigen, nicht sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Kupfersalz* $C_6H_4(SO_3)_2Cu + 4H_2O$, kleine blaue in Wasser leicht lösliche Krystalle, verliert das Wasser erst bei 140°. Das *Zinksalz* $C_6H_4(SO_3)_2Zn + 4H_2O$, undeutliche nadelförmige Krystalle, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. *Barytsalz* $C_6H_4(SO_3)_2Ba + 1^1/_2H_2O$, bleibt beim Verdunsten fast amorph zurück. Eben so verhält sich das Kalksalz $C_6H_4(SO_3)_2Ca + H_2O$. Das Kalisalz bildet kleine glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 230°, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether wurde nahezu die theoretische Ausbeute an *Resorcin* erhalten, welches zwischen 270 und 280° destillirte und bei 104° schmolz. Die Disulfosäure gehört mithin zur Parareihe (1, 4). Ihr Kalisalz giebt bei der Destillation mit Cyankalium in reichlicher Menge *Dicyanbenzol*, woraus mit alkoholischer Kalilauge Terephtalsäure erhalten wurde.

(1) Jahresber. f. 1856, 516.

Benzolsulfamid.

H. Wichelhaus (1) erhielt bei der Behandlung von Benzolsulfamid mit Phosphorchlorid, Ausgiefsen der noch heifsen Masse auf eine poröse Platte und Auskochen der einige Tage über Schwefelsäure gestandenen Masse mit *reinem trockenem* Aether, beim Verdunsten grofse glänzende Krystalle, von der Formel $C_6H_5 . SO_2NHPCl_3$. Sie schmelzen bei 130 bis 131°, verändern sich aber an der Luft. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$C_6H_5 . SO_2NH_2 + PCl_3Cl_2 = C_6H_5SO_2 . NH . PCl_3 + Cl_2 + HCl.$$

Es wird also Chlor dabei frei, welches auch nachgewiesen wurde, doch zum Theil Nebenproducte zu bilden scheint. Phosphoroxychlorid entsteht dabei nicht. Durch Einwirkung von Wasser, sowie von Ammoniak verwandelt sich obige Verbindung wieder in Benzolsulfamid, und die Angaben Gerhardt's (2) sind hiernach durchaus unrichtig.

Sulfobenzid.

C. Knapp (3) hat *Sulfobenzid* $(C_6H_5)_2SO_2$ durch Einwirkung von Schwefelsäureoxychlorid SO_3HCl auf Benzol erhalten, welches also in diesem Falle wie Schwefelsäure-Anhydrid wirkt. Er fand den Schmelzpunkt desselben bei 125 bis 126°. Nebenbei entstand noch in geringer Menge ein Oel, welches seinen Eigenschaften zufolge Benzolsulfochlorid war.

Sulfobenzid und Chlor.

R. Otto und A. Gruber (4) haben wiederholt vergebens versucht, das von Gericke (5) beschriebene Sulfobenzidchlorid $(C_6H_5)_2SO_2Cl_4$ darzustellen, indem Chlor entweder gar nicht auf Sulfobenzid einwirkte, oder in der Hitze, sowie im Sonnenlicht der Schwefel nebst dem Sauerstoff austrat. Wird inzwischen Sulfobenzid mit viel Jod innig vermengt und bei 100° der Einwir-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 502; Zeitschr. Chem. 1870, 54; Bull. soc. chim. [2] XIII, 352. — (2) Jahresber. f. 1858, 320; vgl. auch Jahresber. f. 1858, 316. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 41; Bull. soc. chim. [2] XII, 145. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 174. — (5) Jahresber. f. 1856, 612.

kung von trockenem Chlorgas ausgesetzt, zuletzt alles Jod als Chlorjod verflüchtigt, so hinterbleibt *Bichlorsulfobenzid* $C_{12}H_8Cl_2 . SO_2$, welches erst mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und in Aether gelöst wird. Es ist ein dickliches, beim Erwärmen dünnflüssiger werdendes, farbloses Oel, schwerer als Wasser, über 350° unzersetzt flüchtig. Alkoholische Kalilauge verändert es nicht. Es ist mit dem früher von Otto (1) dargestellten Bichlorsulfobenzid nur isomer. Während letzteres die Constitutionsformel $C_6H_4Cl . SO_2 . C_6H_4Cl$ erhält, ist die neue Verbindung $C_6H_5 . SO_2 . C_6H_3Cl_2$.

Toluol.

Das Toluol und seine Derivate sind vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Jaworsky (2) hatte zuerst gezeigt, dafs man aus dem gewöhnlichen flüssigen Nitrotoluol durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ein krystallinisches Nitrotoluol abscheiden könne. Kekulé (3), welcher diese Beobachtung bestätigte, sprach die Ansicht aus, dafs dieser starre, bei 237° siedende Körper das *reine* Nitrotoluol sei, und dafs der flüssige Theil ein Gemenge von Nitrobenzol und Nitrotoluol sein möchte, welches bei 220 bis 225° siede, durch Rectification aber nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden könne. Nachdem indessen Rosenstiehl (4) gezeigt hatte, dafs man aus dem flüssigen Nitrotoluol durch Reduction zwei isomere Toluidine erhalte (Pseudotoluidin und gewöhnliches Toluidin), war es sehr wahrscheinlich, dafs auch *zwei* isomere Nitrotoluole in dem rohen Nitrotoluol enthalten seien, und neuere Versuche haben diefs denn auch entschieden dargethan, ja selbst ein *drittes* Nitrotoluol kennen gelehrt. Zunächst war es nothwendig, festzustellen, ob nicht das Toluol selbst ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei. A. Rosenstiehl (5) erhielt aus Toluol, wel-

(1) Jahresber. f. 1867, 634. — (2) Jahresber. f. 1865, 542. — (3) Jahresber. f. 1867, 665. — (4) Jahresber. f. 1868, 744. — (5) Compt. rend. LXVIII, 602.

Toluol. ches der Rothglühhitze ausgesetzt war, aus solchem herrührend von der Zersetzung des Xylols bei Rothgluth, aus synthetisch, sowie aus Tolubalsam dargestelltem Toluol durch Nitrirung stets zwei isomere Nitrotoluole, in relativ verschiedener Menge. Das Gemenge der daraus durch Reduction dargestellten beiden Toluidine enthalte nie mehr als $^2/_3$ und nie weniger als $^1/_3$ festes Toluidin. Zu demselben Resultat gelangte Berthelot (1) durch Ueberführung des Toluidins und des Pseudotoluidins in Toluol durch Erhitzen mit Jodwasserstoff. Beide so dargestellten Toluole gaben jedes wieder zwei isomere Toluidine.

Beilstein und Kuhlberg (2) haben die Nitroverbindungen des Toluols ebenfalls ausführlich untersucht und auch die daraus darstellbaren Sulfosäuren, Toluidine und Nitrotoluidine einer näheren Prüfung unterworfen.

Das durch Behandlung von Toluol (bei 110,5 bis 111°,5 siedend) mit Salpetersäure von 1,475 erhaltene Gemenge, welchem durch Schütteln mit Ammoniak alle Säure entzogen war, wurde wiederholt fractionirt destillirt und hierdurch endlich zwei Hauptportionen erhalten, deren eine, bei 222 bis 223° siedend, reines *Metanitrotoluol*, die andere bei 235 bis 236° siedende als *Paranitrotoluol* bezeichnet wurde. Es ist nicht nöthig, letzteres durch fractionirte Destillationen ganz rein darzustellen. Sämmliches über 230° destillirende Nitrotoluol erstarrt in der Kälte; es wird mit Hülfe der Wasserluftpumpe abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Das so erhaltene Paranitrotoluol schmilzt bei 54°, siedet bei 235 bis 236°. Digerirt man es mit der vierfachen

(1) Compt. rend. LXVIII, 606; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 15; Zeitschr. Chem. 1869, 190; Chem. Centr. 1869, 737; Bull. soc. chim. [2] XI, 385. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 280, 521, 529; Chem. Centr. 1869, 785, 824; Bull. soc. chim. [2] XII, 146, 388; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLV, 1 und CLVI, 66.

Toluol.

Menge rauchender Schwefelsäure einige Tage, verdünnt hierauf mit Wasser und sättigt mit kohlens. Baryt, so scheidet sich beim Erkalten *paranitrotoluolsulfos. Baryt* $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 3H_2O$ in grofsen glänzenden gelben Krystallbüscheln ab; beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur entstehen vierseitige breite Tafeln. Die Krystalle verlieren schon über Schwefelsäure alles Wasser und werden beim Erwärmen milchweifs (selbst unter Wasser). 100 Theile Wasser lösen 3,34 Th. Salz (bei 18°,5). Es ist identisch mit dem von Jaworsky (1) beschriebenen Salz.

Das *Bleisalz* der Säure $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden blafsgelben Krystallbüscheln, die langsam über Schwefelsäure 2 Mol., bei höherer Temperatur 3 Mol. Wasser verlieren. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 15,2 Th. des Salzes.

Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung wurde daraus die *Paramidotoluolsulfosäure* $C_7H_6(NH_2)SO_3H + H_2O$ in blafsgelblichen glänzenden langen breiten Säulen erhalten. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur (190°).

Die zweite als *Metanitrotoluol* bezeichnete Modification läfst sich nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg durch wiederholte Rectificationen frei von der Paramodification gewinnen, während Rosenstiehl diefs nicht gelang. Erstere haben diese Modification noch auf einem anderen Weg dargestellt. Sie verwandelten Binitrotoluol zuerst in βNitrotoluidin, und führten dieses nach dem Verfahren von Griefs (2) durch Behandlung mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Alkohol in Nitrotoluol über. Das so dargestellte Metanitrotoluol siedet bei 222 bis 223°, hat ein spec. Gewicht 1,163 bei 23°,5 und stimmt daher genau mit dem aus Toluol durch Nitriren erhaltenen Pro-

(1) Jahresber. f. 1865, 542. — (2) Jahresber. f. 1864, 433.

Toluol. duct überein. Von dem Paranitrotoluol unterscheidet sich diese Modification auch noch dadurch wesentlich, dafs sie durch eine Mischung von chroms. Kali und Schwefelsäure auch nach mehrtägigem Kochen kaum angegriffen wird und keine wesentlichen Mengen einer Carbonsäure liefert.

Durch rauchende Schwefelsäure wird es in *Metanitrotoluolsulfosäure* verwandelt, deren *Barytsalz* :

$$[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 2 H_2O$$

in glänzenden Schuppen, auch wohl in körnigen Krystallen anschiefst. Bei 19° lösen 100 Th. Wasser 0,57 Th. des Salzes. Diese viel geringere Löslichkeit unterscheidet es wesentlich von dem Salz der isomeren *Parasäure* (siehe oben); auch verliert es über Schwefelsäure kein Wasser. Es ist wohl identisch mit dem von Märker (1) durch Oxydation des Metabenzylsulfhydrats, sowie mit dem von Otto und Gruber (2) aus toluolschwefliger Säure erhaltenen Salz.

Das *Bleisalz* derselben Säure $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Pb + 2 H_2O$ beschreiben Beilstein und Kuhlberg als blendendweifse glänzende Krystallbüschel feiner Nadeln. Es verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. 100 Th. Wasser von 18° lösen 0,77 Th. des Salzes. Märker hat in diesem Salz 4 Mol. Wasser gefunden, wodurch die Identität seiner Säure und der obigen zweifelhaft erscheint.

Auch Bek (3) hat *Nitrotoluolsulfosäure* nach zwei Methoden dargestellt, nämlich 1) durch Behandlung von Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure und 2) durch Behandlung von Toluolsulfosäure mit Salpetersäure (oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure). Da aber sein Nitrotoluol ein Gemenge der Para- und Meta-Modification und, wie Engelhardt und Latschinoff (4) nachweisen, die von Bek angewendete Toluolsulfosäure

(1) Jahresber. f. 1865, 545. — (2) Jahresber. f. 1867, 680. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 209. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 617; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 77.

Toluol.

ebenfalls ein Gemenge zweier Modificationen ist, so sind Seine Resultate nicht entscheidend. Wir erwähnen nur, dafs Er nur *eine* Sulfosäure erhalten zu haben glaubte und zwar diejenige, welche sich durch die Schwerlöslichkeit des Barytsalzes auszeichnet (Metamodification).

Durch Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium erhielten sowohl Beilstein und Kuhlberg, als auch Bek, die *Metaamidotoluolsulfosäure* $G_7H_6(NH_2)S\Theta_3H + H_2\Theta$, in blafsgelben, langen dünnen vierseitigen Säulen. Sie verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, in Weingeist selbst beim Kochen unlöslich. Bek hat ihre Salze zum Theil untersucht. Sie sind in Wasser leicht löslich, krystallisirbar; sie vertragen zum Theil nicht das Eindampfen auf dem Wasserbad ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit salpeters. Silber nimmt die Lösung eine violette Färbung an uud scheidet metallisches Silber ab. Das *Barytsalz* $(G_7H_6NH_2 . S\Theta_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2\Theta$ bildet schöne Krystalltafeln, die schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren. In kochendem Wasser ist es leicht löslich, weniger in kaltem. Das *Kalksalz* ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich und krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Tafeln. Das in Wasser leicht lösliche *Kalisalz* :

$$G_7H_6(NH_2)S\Theta_3 . K + H_2\Theta$$

krystallisirt aus kochendem Weingeist in Nadeln. Das *Natronsalz* $G_7H_6(NH_2)S\Theta_3Na + 4 H_2\Theta$ ist leicht lölich in Wasser und in kochendem Weingeist, aus welch' letzterem es in glänzenden platten Nadeln anschiefst.

Eine *Dinitrotoluolsulfosäure* $G_7H_5(N\Theta_2)_2S\Theta_3H$ erhielten Beilstein und Kuhlberg durch Eingiefsen einer warmen Lösung von Toluol in dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in rauchende Salpetersäure, worauf eine heftige Reaction stattfand, die bei späterem Erwärmen sich erneute. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde durch Verdampfen auf dem Wasserbad die Salpetersäure möglichst entfernt, mit Baryt neutralisirt und aus der ein-

Toluol.

gedampften Masse durch Schwefelkohlenstoff Dinitrotoluol ausgezogen. Nachdem die gemengten Barytsalze in Bleisalze verwandelt waren, wurde durch Krystallisation ein Salz $[C_7H_5(NO_2)_2SO_3]_2Pb + 3 H_2O$ in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Schuppen erhalten. 100 Th. Wasser lösen bei 14°,5 2,64 Th. desselben. 2 Mol. Wasser entweichen über Schwefelsäure im Vacuum, das dritte Mol. erst in höherer Temperatur.

Eine dritte, als *Orthonitrotoluol* bezeichnete Modification stellten Beilstein und Kuhlberg in folgender Weise dar. Trägt man die Acetylverbindung des festen Paratoluidins (Acettoluid) in kleinen Antheilen in gut gekühlte Salpetersäure von 1,475, bis keine weitere Einwirkung mehr bemerklich ist, und giefst die Flüssigkeit in Schnee, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus heifsem Wasser, so erhält man *Nitroacettoluid* (1) $C_6H_3(NO_2)(NH.C_2H_3O)CH_3$ in prächtig citrongelben, glänzenden langen Nadeln, die bei 92° schmelzen. In kaltem Wasser sind sie schwerlöslich, leicht in Aether. Durch Behandlung mit weingeistigem Kali in der Wärme, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist erhielten Beilstein und Kuhlberg eine als *γ Nitrotoluidin* bezeichnete Substanz von der Zusammensetzung $C_7H_8N_2O_2$ in kleinen rothen Säulen, die bei 114° schmilzt. Sie ist in Alkohol, namentlich in der Wärme leicht löslich, sehr schwer selbst in kochendem Wasser. Höchst auffallend mufs aber für ein Nitrotoluidin der von Beilstein und Kuhlberg hervorgehobene Mangel an basischen Eigenschaften erscheinen, indem es aus Lösungen in verdünnten Mineralsäuren unverbunden wieder auskrystallisirt.

(1) Die Analyse von Beilstein und Kuhlberg kann diese Formel nicht mit Sicherheit feststellen, weil sie sich auf Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffgehalts beschränkte; dieser ist aber für Nitroacettoluid sehr nahe übereinstimmend mit dem des Nitrotoluidins. Eine Stickstoffbestimmung wäre entscheidend gewesen. *A. S.*

Toluol.

Durch Uebergiefsen dieser Verbindung mit concentrirter Salpetersäure und Einleiten von salpetriger Säure, und weitere Behandlung nach dem Verfahren von Griefs wurde eine als *Orthonitrotoluol* bezeichnete Modification des Nitrotoluols erhalten. Es siedet bei 230 bis 231° constant, erstarrt in einem Kältegemisch und schmilzt hierauf erst bei + 16°. Spec. Gewicht = 1,168 bei 22°. Durch eine Mischung von chroms. Kali und Schwefelsäure wird es leicht in die (gewöhnliche) *Orthonitrobenzoësäure* übergeführt. Die Säure schmolz bei 140° und ihr Barytsalz zeigte Uebereinstimmung mit dem Salz der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure. Durch längeres Schütteln des Orthonitrotoluols mit höchst concentrirter Salpetersäure wurde ein *γ-Dinitrotoluol* $C_7H_6(NO_2)_2$ in langen feinen farblosen Nadeln erhalten, das bei 60° schmilzt. 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei 16° 2,19 Th. desselben auf (das gewöhnliche Dinitrotoluol hat dieselbe Löslichkeit, schmilzt aber bei 70°,5). Kocht man Orthonitrotoluol mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, so entsteht *γ-Trinitrotoluol* $C_7H_5(NO_2)_3$ in kleinen flachen Nadeln krystallisirt, bei 76 bis 82° schmelzend. 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei 17° 0,236 Th. Es scheint mit dem gewöhnlichen Trinitrotoluol (1) identisch zu sein.

Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurde die *Orthonitrotoluolsulfosäure* dargestellt, deren Barytsalz $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 2H_2O$ in Warzen krystallisirt und von dem Barytsalz der *Metasäure* durch gröfsere Löslichkeit sich auszeichnet. 100 Th. Wasser lösen bei 17°,5 1,145 Th. Salz. Das *Bleisalz* $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Pb + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt in kleinen Körnern; es nimmt leicht mehr Bleioxyd auf, doch kann man durch Ausfällen mit Weingeist das basische Salz abscheiden.

(1) Jahresber. f. 1863, 538.

Die *Orthoamidotoluolsulfosäure* wurde daraus durch Reduction mit Schwefelammonium dargestellt. Aus der concentrirten Lösung ihrer Salze fällt sie auf Zusatz von Salzsäure nicht sofort aus, man mufs zum Kochen erhitzen und selbst eindampfen. Einmal in farblosen glänzenden Nadeln (wasserfrei) abgeschieden, ist sie sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Verwandlung von Toluolbisulfoxyd.

Das schon früher von Otto und v. Gruber (1) untersuchte *Toluolbisulfoxyd* war neuerdings Gegenstand der Untersuchung von R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber (2). Sie fanden den Schmelzpunkt desselben bei 76°. Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure geht es leicht in Toluolsulfhydrat über; dieselbe Verwandlung bewirkt Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Kochende Kalilauge zersetzt es in unlösliches *Toluolbisulfid*, während *toluolschweflige* Säure und *Toluolsulfosäure* sich lösen.

Toluolbisulfoxyd		Toluolbisulfid	Toluolsulfosäure	toluylschweflige Säure
$2\,C_{14}H_{14}S_2O_2$	$+ H_2O =$	$C_{14}H_{14}S_2$	$+ C_7H_8SO_3$	$+ C_7H_8SO_2$.

Das Toluolbisulfid ist mit dem schon von C. Märker (3) beschriebenen *Metabenzyldisulfür* identisch. Die Verf. geben den Schmelzpunkt bei 40 bis 41° an. Nordhäuser Vitriolöl färbt es erst gelb, dann grün; beim Erwärmen löst es sich mit blauer Farbe. Durch Einwirkung von Brom auf *Toluolsulfoxyd* entsteht, wie die Verfasser jetzt angeben, das *Additionsproduct* $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$ und kein Substitutionsproduct, wie Otto und Gruber früher annahmen, was nicht sowohl durch die Analyse, sondern vielmehr durch die Verwandlungen nachgewiesen wird. Beim Kochen mit concentrirtem wässerigem Ammoniak löst es sich nämlich unter Bildung von Toluolsulfamid auf, während Toluolbisulfid ungelöst zurückbleibt :

(1) Jahresber. f. 1867, 678. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 101. — (3) Jahresber. f. 1865, 545.

$(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2 + 4 NH_3 = 2(C_7H_7SO_2 . NH_2) + (C_7H_7)_2S_2 + 2 NH_4Br.$

Verwandlung von Toluolbisulfoxyd.

In ähnlicher Weise wird das Bromid durch kochende concentrirte Kalilauge zersetzt, doch findet sich in der Lösung neben Toluolsulfosäure auch toluolschweflige Säure. Die Verfasser vermuthen, dafs zuerst toluolschweflige Säure neben Toluolbisulfoxyd entstanden sei, welches letztere dann secundär in der oben entwickelten Weise weiter in Toluolbisulfid und Toluolsulfosäure sich zerlege. Erstere Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :

$$(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2 + 4 KOH = 2(C_7H_7KSO_2) + C_{14}H_{14}S_2O_2 + 2 KBr + 2 H_2O.$$

Während das Toluolbisulfoxyd beim Erwärmen mit zwei At. Brom sich damit direct verbindet, erhält man daraus bei längerer Einwirkung von überschüssigem Brom bei Gegenwart von Wasser das *Bromid der Toluolsulfosäure* $C_7H_7SO_2Br$, welches Otto und Gruber schon früher (1) aus toluolschwefliger Säure und Brom erhalten hatten. Die Verfasser geben hierfür folgende Bildungsgleichung :

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + Br_2 + O_2 = 2 C_7H_7SO_2Br.$$

Die früher von Otto und Gruber erhaltenen abweichenden Resultate erklären sich hiernach dadurch, dafs das Product der Einwirkung von Brom auf Toluolbisulfoxyd ein Gemenge der beiden oben erwähnten Producte war. Durch Zusammenbringen von Toluolbisulfoxyd mit zwei Aeq. Brom in trockenem Zustande wurde nach heftiger Einwirkung eine noch freies Brom enthaltende Masse erhalten, welche *kein* Bromür der toluolschwefligen Säure, wie erwartet wurde, enthielt. Wird endlich Toluolbisulfoxyd mit überschüssigem Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt (mit Wasser?), so löst sich die gröfste Menge davon unter Bildung von *Bromtoluolsulfosäure*, während eine durch Brom gefärbte, beim Erkalten theilweise

(1) Jahresber. f. 1866, 602.

Verwandlung von Toluolbisulfoxyd.

krystallinisch werdende Masse, deren Untersuchung kein bestimmtes Resultat ergab, zurückbleibt. Für die Entstehung der Bromtoluolsulfosäure geben die Verf. folgende Gleichung :

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + Br_2 + O_4 = 2\, C_7H_7BrSO_3.$$

Die Säure wurde in Barytsalz verwandelt, welches in glänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Blättchen krystallisirte, die ohne Zersetzung 200° ertrugen. Ihre Zusammensetzung ist :

$$(C_7H_6BrSO_3)_2Ba + 2\, H_2O.$$

Chlor wirkt auf Toluolbisulfoxyd ähnlich wie Brom, nur noch energischer ein. Leitet man durch in Wasser von 80° suspendirtes Toluolbisulfoxyd einen Strom von Chlorgas, so sublimirt *Sulfotoluylchlorid* $C_7H_7SO_2Cl$ in langen, bei 68° schmelzenden Nadeln, während die Lösung *Chlortoluolsulfosäure* enthält. Das daraus dargestellte Barytsalz hatte die Zusammensetzung :

$$(C_7H_6ClSO_3)_2Ba + 2\, H_2O.$$

Durch trockene Destillation der Bleiverbindung des Toluolsulfhydrats (dargestellt durch Fällen seiner weingeistigen Lösung mit Bleizucker als gelber Niederschlag) erhält man *Toluolsulfid* $(C_7H_7)_2S$ als schwach gelbliches dickliches Oel, von unangenehmem Geruch. Nach 14tägigem Stehen an der Luft erstarrte es zu weifsen Krystallen, die bei 42° schmolzen und annähernd der Formel $C_{28}H_{28}S_2O$ entsprachen. Vielleicht hatte eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sattgefunden. Schliefslich empfehlen die Verf. als vortheilhafte Methode zur Darstellung des *Toluolsulfhydrats* (sowie des Phenylsulfhydrats) die Verwandlung des Toluolsulfochlorids mit Natriumamalgam in toluolschweflige Säure und darauf folgende Destillation derselben mit Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Toluolsulfosäure.

Nach der Mittheilung von L. Barth (1) liefert die Toluolsulfosäure (oder vielmehr das Gemenge der durch Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure erhaltenen Säuren) beim Schmelzen mit Kalihydrat hauptsächlich *Paraoxybenzoësäure* nebst *Salicylsäure*, dann aber auch ein vorläufig nicht trennbares Gemenge von *Phenol* und *Kresol*, letzteres vielleicht in zwei Modificationen.

Bromtoluol und Sulfosäure.

H. Hübner und O. Wallach (2) geben an, dafs man durch Schütteln des rohen Bromtoluols mit dem halben Volum rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei geringer Erwärmung leicht eine grofse Menge *festen Bromtoluols* erhalte (Schmelzpunkt 28,5°, Siedepunkt 181°). Die rhombischen Krystalle besitzen einen beträchtlichen Glanz und ziemlich grofse Härte. Hübner und Wallach glauben, dafs das feste Bromtoluol durch eine Beimischung flüssig erhalten werde, von der Sie vermuthen, dafs es ein isomeres flüssiges Bromtoluol sei. Sie führen die früher mit dem flüssigen Bromtoluol erhaltenen Verbindungen, neben den später aus dem festen Bromtoluol noch einmal dargestellten Derivaten an und bezeichnen die ersteren zur Unterscheidung mit dem Zeichen f. *f-Metabromtoluolsulfosäure* entsteht leicht durch Lösen des flüssigen Bromtoluols in rauchender Schwefelsäure. Die Säure selber wurde nicht genauer untersucht. *f-metabromtoluolsulfos. Kalk* $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Ca + 1^1/_2$ aq. krystallisirt aus Wasser in zarten, büschelförmig vereinigten Krystallen, die bei 100° ihren Wassergehalt verlieren. Durch Destillation mit Kalihydrat gelang es nicht, aus dem Salz Bromtoluol leicht zurück zu gewinnen. *f-metabromtoluolsulfos. Natron* $C_6H_3BrCH_3SO_3Na$ entsteht aus dem vorigen durch vorsichtigen Zusatz von kohlens. Natron; es

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 523; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 7; Ann. Chem. Pharm. CLII, 91; J. pr. Chem. CVII, 283; Chem. Centr. 1869, 758. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 499, 530; Chem. Centr. 1869, 746.

Bromtoluol und Sulfosäure.

enthält sehr leicht entweichendes Krystallwasser und krystallisirt aus Wasser in warzenförmig vereinigten Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen Blättchen. *f-Metabromtoluolsulfochlorid* $C_6H_3Br.CH_3.SO_2Cl$ entsteht aus dem vorigen Salz durch Erwärmen mit Phosphorchlorid. Es ist ein in Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches, hellbraunes, unangenehm riechendes Oel, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. *f-Metabromtoluolsulfhydrat* $C_6H_3Br.CH_3.SH$ wird aus dem Chlorid am besten durch Kochen mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Es ist eine unangenehm riechende, noch bei — 20° leichtflüssige Verbindung, die über Chlorcalcium und Kalihydrat getrocknet werden kann und dann nicht ganz unzersetzt stetig bei 245 bis 246° siedet, in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure gelöst. Die Salze desselben entstehen durch Vertretung des H in SH durch Metalle und zeichnen sich durch ihre groſse Unlöslichkeit in Wasser und groſsentheils auch in Alkohol aus; sie sind amorph. Das *Bleisalz* $(C_6H_3BrCH_3S)_2Pb$ (t) wird erhalten durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung. Es ist von lebhaft gelber Farbe und zeigt im getrockneten Zustande electrische Eigenschaften. Es schmilzt über 150° zu einem rothen Glase. Das *Quecksilbersalz* $(C_6H_3BrCH_3S)_2Hg$, durch Kochen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit rothem Quecksilberoxyd dargestellt, ist eine in viel heiſsem Alkohol lösliche weiſse Gallerte. Das *Quecksilberchloridsalz* $C_6H_3Br.CH_3.SHgCl$ ist ein weiſser, ins grünliche schimmernder Niederschlag und schmilzt bei 172 bis 175° zu einer durchsichtigen glasigen Masse. Das *Silbersalz* ist ein grünlich-gelber, gallertartiger Niederschlag. Mit Alkalien scheint sich das Bromsulfhydrat nur schwierig zu verbinden. Das *Kupfersalz* ist röthlich-braun. *f-Metatoluolsulfhydrat* $C_6H_4.CH_3.SH$ entsteht durch mehrtägiges Schütteln der alkoholischen Lösung des gebromten

Bromtoluol und Sulfosäure.

Productes mit Natriumamalgam. Es ist ebenfalls ein leichtflüssiges Oel, von einem dem letzteren ähnlichen, nur stärkerem, reizendem Geruch. Es siedet stetig bei 187 bis 188° ohne Zersetzung und bleibt in einer Kältemischung flüssig. Gegen Lösungsmittel und die Lösungen von Metallsalzen verhält es sich wie das gebromte Metatoluolsulfhydrat. Seine Salze werden auf entsprechende Weise dargestellt, sind aber viel löslicher. Das *Bleisalz* f-$(C_7H_7S)_2Pb$ ist ein schwerer flockiger, schön gelber Niederschlag, getrocknet nicht electrisch, in Alkohol etwas löslich. Schmelzpunkt gegen 70°. In heifsem Wasser sintert er zu einer rothen klebrigen Masse zusammen. Das Silbersalz f-C_7H_7SAg ist nicht krystallinisch; frisch gefällt weifslich-gelb und färbt sich bald tiefer gelb. Das Quecksilbersalz f-$(C_7H_7S)_2Hg$ besteht aus glänzenden kleinen weifsen Krystallnadeln, die in Alkohol ziemlich löslich sind. Schmilzt bei 110° zu einem wasserhellen Glas zusammen. Das Quecksilberchloridsalz f-C_7H_7SHgCl ist weifs, krystallinisch, schmilzt bei 128 bis 130°. Gegen Alkalien verhält sich das Metatoluolsulfhydrat wie die gebromte Verbindung. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht zerstört. Die *k-Metabromtoluolsulfosäure,* aus krystallisirtem Bromtoluol, krystallisirt aus Wasser oder Aether in sehr kleinen farblosen, sehr löslichen Nadeln oder Tafeln, die unter dem Mikroscop schiefwinkelig erscheinen. Das *Bleisalz* derselben ist in Wasser löslich und bildet lange durchsichtige Nadeln. Das Natronsalz krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei langsamer Krystallisation in grofse sehr dünne Tafeln übergehen und ebenfalls zur Bestimmung des Krystallwassers nicht geeignet sind. *k-metabromtoluolsulfos. Kalk* $(C_6H_3CH_3Br.SO_3)_2Ca + 3\,H_2O$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die eine grofse Neigung haben sich über den Rand des Gefäfses hinauszuziehen. Langsam aus Alkohol oder Wasser krystallisirt bildet das Salz derbe, oft gekreuzte, seideglänzende Nadeln. Die genannten Salze enthalten alle Krystallwasser, verwittern aber theilweise

schon über Schwefelsäure. k-Metabromtoluolsulfochlorid zeigte keine in die Augen fallenden Verschiedenheiten von dem Chlorid aus dem flüssigen Bromtoluol. k-Metabromtoluolsulfhydrat siedet nicht ganz unzersetzt bei 245° und erstarrt bei ungefähr + 7° zu einer strahligen weifsen Krystallmasse. Die Salze zeigen dieselben Eigenschaften, wie die entsprechenden, aus dem flüssigen Bromtoluol dargestellten. k-Metatoluolsulfhydrat siedet bei 188° und erstarrt in einer Kältemischung zu einer prachtvollen, ganz gleichartigen farblosen Krystallmasse. Schmelzpunkt ungefähr + 2°. Die entsprechenden Salze zeigen gegen die der entsprechenden Verbindung aus flüssigem Bromtoluol keinen merklichen Unterschied.

Isomere Toluolsulfosäuren.

Beim Erwärmen des Toluols mit Schwefelsäure bilden sich, nach A. Engelhardt und P. Latschinoff (1), zwei isomere *Toluolsulfosäuren.* Zu ihrer Darstellung wurden 500 Grm. reines Toluol mit dem gleichen Volum Nordhäuser Schwefelsäure vermischt während zweier Tage auf dem Wasserbade erwärmt, die so erhaltene Masse in Wasser aufgelöst, mit Kalk neutralisirt, aus der abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure mit Barythydrat, der Ueberschufs des Kalks und Baryts durch Kohlensäure ausgefällt, die abfiltrirte Lösung durch Pottasche zersetzt und die Lösung der Kalisalze eingedampft. Man erhielt zwei Salze: α-toluolsulfos. Kali, welches sich in Wasser etwas schwerer löst und grofse prismatische Krystalle bildet, und β-toluolsulfos. Kali, in Wasser leichter löslich, krystallisirt in lockeren, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen. Da die beiden Salze zusammen krystallisiren, so wurden sie durch ein Sieb getrennt, wobei das β-Salz sammt der Mutterlauge hindurchging. Die Reingewinnung des β-Salzes bietet Schwierigkeiten. *α-toluolsulfos. Kali* $G_7H_7KS\Theta_3 + H_2\Theta$ ist leicht löslich in heifsem Wasser. Es krystallisirt auch

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 617.

Isomere Toluolsulfosäuren.

in schönen verlängerten sechsseitigen Tafeln und aus stark eingedampften Lösungen in langen Nadeln. Es löst sich in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. Die Krystalle verwittern an der Luft. Zur Darstellung der anderen Salze wurde aus dem Kalisalz mit Schwefelsäure die Säure abgeschieden und in Alkohol gelöst. Das *Natronsalz* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Das *Barytsalz* $G_7H_7BaS\Theta_3$ ist löslich in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Das *Kalksalz* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln; das *Bleisalz* ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln. *β-toluolsulfos. Kali* $G_7H_7(KS\Theta_3) + {}^1/_2 H_2\Theta$ ist sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Weingeist und krystallisirt aus letzterem in glänzenden Blättchen. *β-toluolsulfos. Baryt* $G_7H_7(BaS\Theta_3) + x$ aq. ist leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in weifsen Warzen.

Aethylbenzol und Brom.

T. E. Thorpe (1) erhielt bei tropfenweisem Zusatz von *Brom* (2 At.) zu kalt gehaltenem *Aethylbenzol* (1 Mol.), wobei Anfangs die Farbe des Broms sogleich verschwand, nach zweitägigem Stehen und Schütteln mit verdünnter Natronlauge ein Substitutionsproduct, das nach dem Trocknen über Chlorkalium destillirt wurde. Es zeigte sich hierbei kein constanter Siedepunkt, sondern unter fortwährender Entwickelung von Bromwasserstoffsäure stieg das Thermometer von 145 bis über 190°, und es blieb zuletzt eine zähe Masse zurück. Der zwischen 180 und 190° übergehende Theil zeigte annähernd die Zusammensetzung des *Monobromäthylbenzols* G_8H_9Br. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° wurde es fast vollständig in Metastyrol und Bromwasserstoff zersetzt. Es wurde daher im luftverdünnten Raum destillirt und ging bei 0,5 M. Druck bei 148 bis 152° über. Es wurde so eine schwere farblose

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 123; Chem. Centr. 1870, 372; Zeitschr. Chem. 1871, 130.

Aethylbenzol und Brom.

Flüssigkeit erhalten, von durchdringendem Geruch, deren Dämpfe heftig zu Thränen reizten.. Mit weingeistiger Lösung von Kalihydrat oder Ammoniak erwärmt, gab sie leicht das Brom ab. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Brom in der Seitenkette sich befindet und dafs es also die Constitutionsformel $G_6H_5 . G_2H_4Br$ erhalten kann. Es ist mithin identisch mit dem von Berthelot (1) als *Bromwasserstoffstyrol* bezeichneten Körper. Fittig (2) erhielt bei gleicher Behandlung des Aethylbenzols mit Brom die Verbindung $G_6H_4Br . G_2H_5$ und Thorpe vermuthet, dafs das von Fittig angewendete Brom etwas Jod enthalten habe. Indem Er nämlich *reines* Brom mit 0,5 pC. Jod versetzte, erhielt er durch Zusatz desselben zu *kaltem* Aethylbenzol das constant bei 203° siedende *Aethylmonobrombenzol* $G_6H_4Br . G_2H_5$, welches durch kochende alkoholische Kalilösung nicht verändert wurde.

Thorpe setzte das Bromäthylbenzol der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks bei 100° aus, und erhielt neben Bromammonium, auf Zusatz von Wasser, eine leicht bewegliche angenehm riechende Flüssigkeit, die gröfstentheils bei 185 bis 187° destillirte, von der Zusammensetzung $G_{10}H_{14}\Theta$, welche hiernach als *Styrolyl-Aethyläther* $G_6H_5 . G_2H_4 . \Theta G_2H_5$ zu bezeichnen ist. Ihr spec. Gewicht ist 0,931 bei 21°,9. Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 120° wird sie unter Bildung von Jodäthyl in eine schwere ölige Flüssigkeit verwandelt, welche gröfstentheils zwischen 300 und 310° unter Freiwerden von Jod destillirt. Thorpe hält letztere daher für das dem ursprünglichen Bromid entsprechende Jodid $G_6H_4 . G_2H_4J$. Bei dem Erhitzen des Bromids mit Weingeist und essigs. Kali, zuerst auf 100°, dann auf 120 bis 130°, Zusatz von Wasser und Trocknen der abgeschiedenen Flüssigkeit mit Chlorcalcium ging zuerst Essigsäure-Aethyläther über,

(1) Jahresber. f. 1868, 377. — (2) Jahresber. f. 1865, 516.

dann folgte bei 140 bis 145° Styrol; später wurde als Hauptproduct bei 185 bis 186° siedender *Styrolyl-Aethyläther* $C_6H_4 . C_2H_4 . OC_2H_5$ erhalten, dessen Entstehung sich nach folgender Gleichung erklärt :

Aethylbenzol und Brom.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_5 . C_2H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + KBr + H_2O.$$

Bei der Rectification blieb etwas *Essigsäure-Styrolyläther* $C_6H_4 . C_2H_4 . O . C_2H_3O$ als angenehm riechende Flüssigkeit zurück, die bei 217 bis 220° kochte.

Durch Einwirkung von Bromäthylbenzol auf Cyankalium versuchte Thorpe vergebens ein Cyanid zu erhalten, welches in Phenylpropionsäure überzuführen wäre, wie diefs Fittig und Kiesow mit dem Chloräthylbenzol so leicht gelang. Dieselbe Bromverbindung wurde endlich noch mit Aether gemischt, Natrium hinzugebracht und ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, ohne dafs jedoch die geringste Einwirkung stattfand. Bei gelindem Erwärmen stellte sich jedoch plötzlich eine heftige Reaction ein, und unter Entwickelung von Bromwasserstoff entstand ein schweres dickes Oel, wahrscheinlich ein *Distyrolyl* $(C_6H_5 . C_2H_4)_2$.

Chloräthylbenzol.

Fittig und Kiesow (1) haben von dem Aethylbenzol ausgehend zuerst das *Monochloräthylbenzol* (Phenylchloräthyl) $C_6H_5 . C_2H_4Cl$, daraus das entsprechende Cyanid und die zugehörige Carbonsäure dargestellt. Das Monochloräthylbenzol erhielten Sie durch Einleiten von trockenem Chlorgas in siedendes Aethylbenzol und fractionirte Destillation des Productes. Die unter fortwährendem Freiwerden von Salzsäure destillirenden Flüssigkeiten wurden rectificirt und so bei 200 bis 204° ein annähernd der Zusammensetzung C_8H_9Cl entsprechendes Product erhalten. Bei jeder Destillation blieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines dicken,

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 166; Chem. Centr. 1869, 935; Bull. soc. chim. [2] XII, 309; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 245.

Chloräthylbenzol.

in der Kälte fast starren Liquidums (wahrscheinlich Metastyrol) zurück.

Fittig und Kiesow haben auch durch Einwirkung von Bromdampf auf Aethylbenzoldampf das Bromäthylbenzol nach Berthelot's Angaben darzustellen versucht. Bei der Destillation des Substitutionsproducts wurde es jedoch gröfstentheils in Bromwasserstoffsäure und die dickflüssige, schwerflüchtige Masse verwandelt (vgl. oben Thorpe's Angaben).

Das zwischen 190 und 205° übergegangene Chloräthylbenzol wurde mit überschüssigem Cyankalium und Weingeist zwei Tage lang gekocht (mit Rückflufskühler), das so entstandene Cyanid aber nicht isolirt, sondern die von dem Chlorkalium abgegossene Flüssigkeit unmittelbar mit Kalihydrat versetzt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Säure wurde in das Kalksalz verwandelt und daraus wieder durch Salzsäure abgeschieden. Die so erhaltene *Phenylpropionsäure* $C_9H_{10}O_2$ zeigte den Schmelzpunkt 46°,5. Ihr *Kalksalz* $(C_9H_{10}O_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$ krystallisirt in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln. Die Säure ist offenbar identisch mit der *Hydrozimmtsäure* und wenn dieser die Structurformel $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . OH$ gegeben wird, mufs das Monochloräthylbenzol die analoge Formel $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . Cl$ erhalten.

Isomere Nitroäthylbenzole und Xylidine.

Durch Auflösen von mit Eiswasser gekühltem *Aethylbenzol* in Salpetersäure erhielten F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) zwei isomere Nitroderivate. Beide Producte sind flüssig und erstarren auch nicht in Kältemischungen. Das *α-Nitroäthylbenzol* siedet bei 245 bis 246°, ist eine gelb gefärbte ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,124

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 524; Chem. Centr. 1870, 789.

bei 25°. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung liefert es Nitrodracylsäure. Das *β-Nitroäthylbenzol* siedet bei 227 bis 228° und hat das spec. Gew. 1,126 bei 24,5°. Es wird bei der nämlichen Oxydationsmethode vollständig verbrannt. Beide isomere Formen verbinden sich sehr schwer mit rauchender Schwefelsäure. Das *Barytsalz der α-Sulfosäure* krystallisirt in halbzolllangen, breiten flachen Nadeln, ist in kaltem Wasser nicht unbedeutend löslich und enthält Krystallwasser. Dasjenige der *β-Sulfosäure* krystallisirt in silberweifsen glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Das dem *α-Nitroproduct* entsprechende *Xylidin* siedet constant bei 213 bis 214°. Es ist eine klare Flüssigkeit, die sich sofort an der Luft braun färbt und bei 22° das spec. Gew. 0,975 besitzt. Das *β-Xylidin* siedet constant bei 210 bis 211°, färbt sich ebenfalls und hat dasselbe spec. Gew. Das *α-Acetoxylid* siedet bei 315 bis 317° und schmilzt bei 94°. Er ist in kochendem Wasser schwer löslich und fällt beim Erkalten in sehr feinen kleinen Nadeln heraus. Das *β-Acetoxylid* siedet bei 304 bis 305° und ist in kochendem Wasser leicht löslich. Jedes derselben wurde durch anhaltendes Kochen der betreffenden Base mit Eisessig erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie gehören der allgemeinen Formel $C_8H_9NH(C_2H_3O)$ an.

Isomere Nitroäthylbenzole und Xylidine.

Fittig (1) findet bei der Untersuchung der Oxydationsproducte des Xylols des Steinkohlentheers, dafs dasselbe ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen ist, von denen der eine, in bei weitem vorwiegender Menge (etwa 90 pC.) darin enthaltene, durch Oxydation in *Isophtalsäure* übergeht und demnach identisch ist mit dem *Isoxylol* aus der Mesitylensäure. Der andere liefert bei der Oxydation

Xylol des Steinkohlentheers.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 19; Chem. Centr. 1869, 316; Bull. soc. chim. [2] XII, 306; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 265.

Xylol des Steinkohlentheers.

Toluylsäure und Terephtalsäure und ist demnach ohne Zweifel Methyltoluol. Die *Isophtalsäure* (1) ist deutlich krystallinisch. Sie läfst sich aus Wasser umkrystallisiren und durch die leichtere Löslichkeit des Barytsalzes von der Terephtalsäure trennen. Fittig legt die Ursache der abweichenden Beobachtungen Beilstein's (2) über diesen Gegenstand in die Art der Ausführung der Versuche des letzteren, indem dieser eine sehr grofse Menge Xylol auf einmal mit einer unzureichenden Menge von Chromsäure oxydirte, darauf den unangegriffenen Kohlenwasserstoff abdestillirte und unberücksichtigt liefs, wobei wesentlich das viel leichter oxydirbare Methyltoluol oxydirt wurde.

Orthoxylol.

P. Bieber und R. Fittig (3) suchen zu bestimmen, welche Methylgruppe in dem *Pseudocumol* bei der Oxydation sowohl zu Xylylsäure, als auch zur Paraxylylsäure (4) in Carboxyl umgewandelt werde. Kekulé hat bekanntlich durch die directe Einführung der Carboxylgruppe in das Xylol des Steinkohlentheers, welches nach der Ansicht von Fittig wesentlich aus Isoxylol besteht, Xylylsäure erhalten. Bieber und Fittig haben nun umgekehrt durch die Entfernung der Carboxylgruppe, durch Erhitzen der Xylylsäure mit überschüssigem Aetzkalk, *Isoxylol* (Siedepunkt 137 bis 138°) erhalten. Sie heben ausdrücklich hervor, dafs *reines Isoxylol* von verdünnter Salpetersäure nicht oxydirt werde, wie man aus den Versuchen von Ahrens (5) vielleicht schliefsen könne. Beim Erhitzen der *Paraxylylsäure* mit Aetzkalk erhielten Sie bei sehr hoher Temperatur einen neuen Kohlenwasserstoff *Orthoxylol*. Er siedet constant bei 140 bis 141°, besitzt einen ganz anderen, weniger angenehmen Geruch, als das Isoxylol und das Methyltoluol.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 698. — (2) Jahresber. f. 1864, 530. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 494; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 231. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 369. — (5) Vgl. diesen Bericht bei Säuren.

Orthoxylol.

Von diesen beiden unterscheidet er sich wesentlich durch die Schwierigkeit, feste Nitroverbindungen zu bilden. Die Methylatome in dem Orthoxylol nehmen wahrscheinlich die Stellung 3 . 4 = 1 . 2 ein. *Orthotoluylsäure* $Ɵ_8H_8Θ_2$ entsteht aus dem Kohlenwasserstoff durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nur sehr langsam. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus der stark verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt sie in langen wasserhellen Spiefsen, die genau bei 102° schmelzen. Ihr *Kalksalz* $(Ɵ_8H_7Θ_2)_2Ɵa + 2H_2Θ$ und ihr Barytsalz $(Ɵ_8H_7Θ_2)_2Ba$ sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadeln. Durch Oxydation mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure entstehen aus Orthoxylol weder Terephtal- oder Isophtalsäure, noch Phtalsäure. Letztere Säure kann überhaupt nicht bei Gegenwart eines Chromsäuregemisches bestehen.

Propylbenzol, Propyltoluol.

R. Fittig, C. Schäffer und J. König (1) setzen ihre vergleichenden Versuche (2) über das Cumol der Cuminsäure mit Propylbenzol und des Cymols des Römisch-Kümmelöls fort. Brom giebt unter guter Abkühlung mit Cumol eine in sternförmig vereinigten Nadeln schön krystallisirende, farblose Verbindung $Ɵ_9H_7Br_5$, welche bei 97° schmilzt. Sie ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich. Ein Theil des Broms ist dabei in das Alkoholradical getreten, wie die Versuche von Meusel, der diese Verbindung zuerst darstellte, beweisen. Propylbenzol liefert unter diesen Verhältnissen nur eine dicke zähflüssige Masse. Cumol der Einwirkung eines gut abgekühlten Gemisches von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. höchst concentrirter Salpetersäure ausgesetzt, giebt Trinitrocumol, welches in farblosen glänzenden

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 324; Bull. soc. chim. [2] XII, 307. — (2) Jahresber. f. 1868, 435.

Propylbenzol, Propyltoluol.

Nadeln krystallisirt, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich ist und bei 109° schmilzt. Propylbenzol geht keine krystallisationsfähige Verbindung in dieser Weise ein. Beide Kohlenwasserstoffe lösen sich leicht in schwach rauchender Schwefelsäure als Sulfosäuren auf. *Cumolsulfos. Baryt* $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem mehr löslich sind. Das *Kalksalz* $(C_9H_{11}SO_3)_2Ca$, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Kalisalz* krystallisirt aus sehr concentrirter wässeriger Lösung in kleinen farblosen glänzenden Blättchen, ist sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in siedendem gewöhnlichem Alkohol, aber fast unlöslich in absolutem Alkohol; über Schwefelsäure wird es allmälig wasserfrei (1). *Propylbenzolsulfos. Baryt* krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln und ist in lufttrockenem Zustande wasserfrei. Das *Kalksalz* ist in jeder Hinsicht dem cumolschwefels. Kalk sehr ähnlich, ebenso das Kalisalz. Fittig, Schäffer und König halten das Cumol für Isopropylbenzol, was mit dem niedrigeren Siedepunkte im Einklang steht. Ueber Cymol und Propyltoluol können wir auf die frühere Abhandlung (2) verweisen.

Derivate des Mesitylens.

Durch Einwirkung von Chlor auf kalt gehaltenes *Mesitylen* lassen sich, nach R. Fittig und S. Hoogewerff (3), mit Leichtigkeit die drei noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes substituiren, ohne dafs ein Jodzusatz nöthig ist. Die Affinität beider Körper ist so grofs, dafs man immer, selbst wenn man weniger Chlor einleitet, als zur vollständigen Umwandlung in *Monochlormesytilen* erforderlich ist, doch neben dieser Verbindung ansehnliche Quantitäten von Di- und Trichlormesitylen erhält. Durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol

(1) Vgl. Jacobsen, Jahresber. f. 1868, 612. — (2) Jahresber. f. 1868, 435. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 168; Ann. Chem. Pharm. CL, 323; Bull. soc. chim. [2] XII, 303.

Derivate des Mesitylens.

wird das Trichlormesitylen von Mono- und Dichlormesitylen getrennt, letztere werden durch fractionirte Destillation gewonnen. *Monochlormesitylen* $\Theta_6H_2Cl(\Theta H_3)_3$. Völlig farblose wasserhelle Flüssigkeit. Siedepunkt 204 bis 206°. In Alkohol leicht löslich. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht selbst bei guter Abkühlung ein Gemenge von Nitro- und Dinitrochlormesitylen, welche sich durch Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure des spec. Gew. 1,4 und 2 Vol. Wasser) oxydirt es leicht zu Chlormesitylensäure. Beim Kochen mit chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht Essigsäure. *Nitrochlormesitylen* $\Theta_6H(N\Theta_2)Cl(\Theta H_3)_3$ entsteht auch als Nebenproduct bei der Oxydation des Chlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Farblose, zu Gruppen vereinigte Spieſse, die bei 56 bis 57° schmelzen. In Alkohol leicht löslich. *Dinitrochlormesitylen* entsteht als Hauptproduct bei obiger Reaction. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 176 bis 177° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen. In heiſsem Alkohol ist es ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. *Chlormesitylensäure* ist selbst in siedendem Wasser auſserordentlich schwer löslich, in Alkohol leicht löslich, bräunt sich über 200° ohne zu schmelzen und läſst sich nicht ohne Zersetzung sublimiren. Das *Barytsalz* $(\Theta_9H_8Cl\Theta_2)_2Ba + 4H_2\Theta$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heiſsem Wasser in zarten farblosen Nadeln, die zu gröſseren, halbkugeligen Gruppen vereinigt sind. Das *Kalksalz* $(\Theta_9H_8Cl\Theta_2)_2\Theta a + 5H_2\Theta$ krystallisirt in hübschen büschel- oder fächerartig vereinigten plattgedrückten Nadeln. In heiſsem Wasser ziemlich leicht und auch in kaltem leichter löslich als das Barytsalz. *Dichlormesitylen* krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farblosen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 59° und siedet ohne Zersetzung bei 243 bis 244°. In heiſsem Alkohol, in Benzol und Aether sehr leicht löslich. Von chroms. Kali und Schwefelsäure wird

Derivate des Mesitylens.

es kaum angegriffen. *Trichlormesitylen*, schon von Kane (1) dargestellt, entsteht ausschliefslich, wenn Mesitylen in der Kälte mit überschüssigem Chlor behandelt wird. Es ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem leichter, in Aether leicht löslich. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in langen farblosen feinen Nadeln, die bei 204 bis 205° schmelzen und ohne Zersetzung in langen, prachtvoll glänzenden Spiefsen sublimiren. Bei mehrtägigem Kochen mit Salpetersäure, Chromsäure und übermangans. Kali blieb es vollständig unverändert.

Beim Erhitzen von *mesitylensulfos. Kali* mit Kalihydrat auf 240 bis 250° wird *Oxymesitylensäure* gebildet nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_6H_2}\begin{cases}\mathrm{SO_2KO} \\ \mathrm{(CH_3)_3}\end{cases} + 3\,\mathrm{KHO} = \mathrm{C_6H_2}\begin{cases}\mathrm{KO} \\ \mathrm{(CH_3)_2} \\ \mathrm{COKO}\end{cases} + \mathrm{K_2SO_3} + 3\,\mathrm{H_2}.$$

Das gebildete kaliumoxymesitylens. Kali setzt sich mit mehr Kalihydrat bei höherer Temperatur (285 bis 295°) in derselben Weise um, wie die Salicylsäure und die aromatischen Oxysäuren im Allgemeinen, nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_6H_2}\begin{cases}\mathrm{KO} \\ \mathrm{(CH_3)_2} \\ \mathrm{COKO}\end{cases} + \mathrm{KHO} = \mathrm{C_6H_3}\begin{cases}\mathrm{KO} \\ \mathrm{(CH_3)_2}\end{cases} + \mathrm{K_2CO_3};$$

es entsteht beim Destilliren der mit Schwefelsäure angesäuerten Masse *Isoxylol-Phenol*, eine feste, schön krystallisirende Verbindung, welche nahezu übereinstimmt mit dem von Wurtz (2) aus dem Xylol des Steinkohlentheers (Xylol und Isoxylol) erhaltenen Xylenol von dem Schmelzpunkt 73° und dem Siedepunkt 216°. Mit Brom liefert es das zweifach-gebromte Product $C_8H_8Br_2O$, welches aus Alkohol in schönen grofsen goldgelben Blättern krystallisirt, die bei 176° schmelzen und bei höherer Temperatur in zarten goldgelben Flittern sublimiren. In heifsem Al-

(1) Pogg. Ann. XLIV, 486. — (2) Jahresber. f. 1868, 459.

Derivate des Mesitylens.

kohol ist es leicht, in kaltem weniger löslich, in Wasser und kohlens. Natron unlöslich. Durch Erhitzen von mesitylensulfos. Kali mit 3 Th. Kalihydrat auf 240 bis 250°, Ansäuern mit Schwefelsäure und Abdestilliren des Xylenols, Ausschütteln mit Aether und Verdampfen der Aetherlösung wurde die rohe Oxymesitylensäure erhalten. Sie wurde durch wiederholtes Auflösen in kohlens. Natron, Fällen mit Salzsäure und Umkrystalliren aus Weingeist gereinigt. Die *Oxymesitylensäure* $\mathrm{C_9H_{10}O_3}$ schmilzt bei 176° und sublimirt ohne Zersetzung in prachtvollen, blendend weifsen, fast zolllangen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heifsem wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung der freien Säure sowohl (wenn sie keine stärkere Säure enthält), wie ihrer Salze färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid sehr intensiv blau, mit einem schwachen Stich in's Violette. Am Lichte hält sich diese Farbe unverändert, aber bei Siedehitze geht sie in schmutziggelb über. Das *Barytsalz* $\mathrm{(C_9H_9O_3)_2Ba + 5H_2O}$ krystallisirt in harten glänzenden farblosen Blättern, die zu dichten Gruppen vereinigt sind. In heifsem Wasser ist es sehr leicht löslich. Schon bei 110° beginnt es sich zu bräunen und bei 130° tritt Schwärzung ein. Das *Kalksalz* $\mathrm{(C_9H_9O_3)_2Ca + 5H_2O}$ krystallisirt in farblosen, zu dichten Büscheln vereinigten Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem, leicht löslich sind. Es kann ohne Bräunung auf 125 bis 130° erhitzt werden.

Die Oxymesitylensäure ist isomer mit der Phloretinsäure, der Melilotsäure, Hydroparacumarsäure, Tropasäure, Phenylmilchsäure, Isophloretinsäure und der Xyletinsäure (1). Letztere ist aber nach der Ansicht von Fittig und Hoogewerff wahrscheinlich ein Gemenge zweier Säuren, deren *eine* vielleicht identisch mit der Oxymesitylensäure ist.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 459.

Cymol aus Campher.

Bei der Destillation von *Campher* mit *Phosphorsulfid* geht, wie R. Pott mittheilt (1), fast reines *Cymol* über. Das daraus dargestellte *cymolsulfos. Kali* wurde mit 2 Th. Kalihydrat geschmolzen, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und durch Destillation hierauf ein bei 230° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ erhalten, welches mit dem *Thymol* nur isomer ist. Es erstarrte auch nicht in der Kälte und wurde mit concentrirter Schwefelsäure nur unvollständig und langsam in Sulfosäure verwandelt, deren wasserfreies Barytsalz in schönen Nadeln krystallisirte.

Cymol und Cumol aus Steinkohlentheer.

Romier (2) hat durch Destillation eines durch Schwefelsäure von Naphtalin, Phenolen und Basen befreiten, zwischen 170 und 225° siedenden Steinkohlentheeröls, drei verschiedene, zwischen 176 und 179°, zwischen 196 und 198° und zwischen 200 und 225° constant siedende farblose Flüssigkeiten von fast angenehmem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch erhalten. Die erste Portion ergab eine der Formel $C_{10}H_{16,5}$, die dritte eine der Formel $C_{10}H_{20,5}$ entsprechende Zusammensetzung, die zweite wurde nicht analysirt. In der Erwartung, dafs diese Flüssigkeiten Gemenge von Benzol und Petroleumkohlenwasserstoffen seien, hat Romier zwei zwischenliegende Fractionen, 180 bis 186° und 200 bis 220° mit rauchender Salpetersäure behandelt. Es bildeten sich bei jeder Fraction zwei Schichten, deren obere aus Sumpfgaskohlenwasserstoffen bestand. Die untere, wesentlich Salpetersäure enthaltende Schichte der Fraction 180 bis 186°, schied beim Stehen an der Luft eine in Alkohol sehr leicht lösliche, in langen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung ab, von dem Schmelzpunkt 86° und der Zusammensetzung $C_9H_{10}(NO_2)_2$, welche Er *Dinitrocumol* nennt (3). Die bei 200 bis 220° siedende

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 121; Chem. Centr. 1869, 850; Zeitschr. Chem. 1869, 200. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1482; Zeitschr. Chem. 1869, 509. — (3) Vgl. die Anmerkung hierzu Zeitschr. Chem. 1869, 509.

Fraction lieferte nur eine kleine Menge von harten, gut ausgebildeten, farblosen, in Alkohol sehr wenig löslichen, über 100° schmelzenden Prismen, welche annähernd die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$ hatten und die Romier *Dinitrocymol* nennt. Die Analyse der aus diesen beiden Fractionen erhaltenen Sumpfgaskohlenwasserstoffe ergab keine für die wahrscheinlichen Formeln $C_{11}H_{24}$ und $C_{13}H_{28}$ passenden Zahlen, namentlich auch betrug die Summe des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs nur 97,5 bis 97,2 pC.

Dinitrocymol.

Acetenylbenzol.

C. Glaser (1) hat Seine Untersuchungen über Acetenylbenzol (2) fortgesetzt. Der durch Versetzen einer verdünnten weingeistigen Lösung von Acetenylbenzol mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat entstehende gallertartige weifse Niederschlag hat, nach dem Trocknen im Vacuum, die Zusammensetzung $2(C_8H_5Ag) + Ag_2O$. Er ist in Wasser und in Weingeist sehr schwer löslich. Ueber 100° erhitzt verpufft er. Der beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Acetenylbenzol mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür entstehende hellgelbe flockige Niederschlag, nach dem Trocknen im Vacuum $(C_8H_5)_2 . Cu_2$, verpufft ebenfalls beim Erhitzen. Schüttelt man die Kupferverbindung bei Luftzutritt mit weingeistigem Ammoniak und vermischt die Lösung mit heifsem Wasser, so scheidet sich *Diacetenylphenyl* $C_{16}H_{10}$ aus, das in zolllangen, sehr spröden, stark lichtbrechenden Nadeln krystallisirt. Seine Constitution ergiebt sich aus folgender Zersetzungsgleichung :

$$\underset{\text{Acetenylbenzolkupfer}}{\begin{matrix} C_6H_5 . C \equiv C - Cu \\ | \\ C_6H_5 . C \equiv C - Cu \end{matrix}} + O = O\!\begin{matrix} \diagup Cu \\ \diagdown Cu \end{matrix} + \underset{\text{Diacetenylphenyl.}}{\begin{matrix} C_6H_5 . C \equiv C \\ | \\ C_6H_5 . C \equiv C \end{matrix}}$$

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 422; Zeitschr. Chem. 1869, 97; Bull. soc. chim. [2] XII, 152; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIV, 156. — (2) Jahresber. f. 1868, 410.

Acetenylbenzol.

Das Diacetenylphenyl schmilzt bei 97°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist oder Aether. Es giebt keine Metallverbindungen mehr, dagegen mit *Pikrinsäure* eine in hellgelben glänzenden Krystallen anschiefsende Verbindung. Nach vom Rath ist das Krystallsystem rhombisch, mit den Flächen P, 0P, 3P, $^{3}/_{4}\bar{P}\infty$ und den Achsenverhältnissen a:b:c = 0,8712:1:1,0761. Die Krystalle schmelzen bei 108° und werden an der Luft bald matt.

Durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Acetenylbenzol in 10 Th. Aether erhält man unter Wasserstoffentwickelung ein weifses Pulver, welches an der Luft sich entzündet. Mit Wasser zusammengebracht liefert es Natronlauge, unter Abscheidung von Acetenylbenzol. Es ist also Natriumacetenylbenzol. Durch Einwirkung von Kohlensäure geht es sehr leicht in *phenylpropiols. Natron* über, wofür man folgende Gleichung annehmen mufs :

$$C_6H_5 . C{\equiv}C . Na + CO_2 = C_6H_5 . C{\equiv}C . CO_2Na.$$

Jodbenzyl.

A. Lieben (1) erhitzte Methylchlorbenzol $C_6H_4Cl . CH_3$ mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) in zugeschmolzenen Röhren auf 140°. Beide blieben ohne Wirkung auf einander. Nimmt man an der Stelle des Chlortoluols $C_6H_4Cl . CH_3$ das isomere Benzylchlorid $C_6H_5 . CH_2Cl$, so erhält man neben Salzsäure und abgeschiedenem Jod eine Flüssigkeit leichter als Wasser, nach dem Waschen mit Alkalilösung farblos, deren Siedepunkt sich zuerst bei 111 bis 120° hielt (offenbar Toluol), dann rasch bis 280°, endlich über 300° stieg, wobei noch ein unzersetzter dickflüssiger gelblicher Rückstand blieb. Die über 280° siedenden Körper werden in einer Kältemischung nicht fest, sind in Alkohol löslich, durch Wasser daraus fällbar und zeichnen sich durch

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 645; J. pr. Chem. CVII, 119; Zeitschr. Chem. 1869, 736.

Jodbenzyl.

schöne Fluorescenz aus. Obgleich Lieben keine Spur Benzyljodid erhielt, glaubt Er doch, diefs als gebildetes Zwischenproduct annehmen zu müssen, welches bei der Versuchstemperatur weitere Umwandlung erlitten hat. In der That erhielt Er auch *Benzyljodid* schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Anwendung obiger Verhältnisse, als Er das Gemenge während drei Wochen im Dunkeln aufbewahrte und von Zeit zu Zeit schüttelte. Die Reaction erfolgt sehr glatt nach der Gleichung :

$$C_6H_5 . CH_2Cl + HJ = C_6H_5 . CH_2J + HCl.$$

Das Benzyljodid ist ein fester krystallinischer weifser Körper, der bei 24°,1 schmilzt und dann auch unter dem Schmelzpunkt eine Zeit lang flüssig bleiben kann. Er nimmt leicht einen Stich ins Gelbliche an. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, färbt er sich roth und zersetzt sich vollständig bei beginnendem Sieden (etwa 240°), wobei neben Jodwasserstoff und Jod ein flüssiger Kohlenwasserstoff von toluolähnlichem Geruch auftritt, mit Hinterlassung einer schmierigen schwarzen Masse als Rückstand. Das geschmolzene Benzyljodid besitzt bei 25° das spec. Gew. 1,7335; es ist in Aether und Schwefelkohlenstoff (in letzterem bei 0° nur wenig) löslich, in Wasser unlöslich und besitzt eine furchtbar thränenreizende Wirkung. Es zeigt ausnehmend leicht doppelte Zersetzung. Mit essigs. Silberoxyd und Eisessig zusammengerieben entsteht Essigsäure-Benzyläther. Mit alkoholischer Lösung von Ammoniak entstehen nach einiger Zeit schöne farblose blätterige Krystalle von Tribenzylamin (Schmelzpunkt beobachtet etwas unter 92°), während die Jodhydrate von Benzylamin u. s. w. in Lösung bleiben und durch Wasser noch vollständig von den Krystallen, die darin unlöslich sind, entfernt werden.

Derivate des Dibenzyls.

L. Marquardt (1) hat bei Einwirkung trockenen Broms auf Dibenzyl wesentlich andere Producte erhalten,

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 362; Anzeige der Resultate durch Limpricht Zeitschr. Chem. 1869, 337.

Derivate des Dibenzyls.

als Fittig und Stelling (1), welche die Einwirkung bei Gegenwart von Wasser studirten. Durch Auskochen mit Weingeist und fractionirte Krystallisation wurden folgende Producte isolirt. Das zuerst ausfallende *Monobromdibenzyl* ist ein Oel, welches mit weingeistigem Kali auf 170° erhitzt Toluylen liefert. Das *Dibromdibenzyl* $G_{14}H_{12}Br_2$ ist identisch mit *Bromtoluylen* und giebt wie dieses beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 170° Tolan, von dem Schmelzpunkt 60°, welches in ätherischer Lösung mit Brom das characteristische Bromtolan lieferte. Das *Tribromdibenzyl* konnte nicht vollständig von der vorigen Verbindung getrennt werden. Es schmolz bei 207 bis 211° und Marquardt betrachtet es daher als nur isomerisch mit dem von Limpricht und Schwanert (2) beschriebenen gebromten Bromtoluylen (Schmelzpunkt 100°). Die Verschiedenheit der von Fittig und Stelling und der von Marquardt erhaltenen Resultate schreibt Letzterer der Verschiedenheit der Temperatur (3) zu, bei welcher das Brom auf das Dibenzyl wirkt. In dem vorliegenden Falle fand starke Erwärmung statt und das Brom trat in das Methyl ein. Dem erwähnten Tribromdibenzyl kommt möglicherweise die Constitutionsformel $G_{12}H_9Br, G_2H_2Br_2$ zu.

Diphenyl.

Bei der Darstellung einer größeren Menge reinen Benzols durch Destillation einer Mischung von Benzoësäure und Kalk und Rectification des Productes in ganz gelinder Wärme, beobachtete R. Brönner (4) das Auftreten von *Diphenyl*, welches bei der Rectification zurückgeblieben war. Es ist identisch mit dem von Fittig (5) beschriebenen. Das Diphenyl war entstanden bei einer Temperatur, die eben hinreichte, um den benzoës. Kalk zu zersetzen, und es scheint im Bildungsmoment das Benzol

(1) Jahresber. f. 1865, 547. — (2) Jahresber. f. 1867, 674. — (3) Auch ein Jodgehalt des Broms könnte von Einfluß gewesen sein (vgl. S. 412). — (4) Ann. Chem. Pharm. CLI, 50; Zeitschr. Chem. 1869, 576. — (5) Jahresber. f. 1862, 417.

viel gröfsere Neigung zu haben in Diphenyl überzugehen, als wenn es bereits fertig gebildet ist. Er vermuthet, dafs bereits Chancel (1) das Diphenyl als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzophenons erhalten habe, ebenso dafs das Metanaphtalin, von Pelletier und Walter (2) aus Fichtenharztheer erhalten, Diphenyl sei.

Phenol aus Oxybenzoësäure.

G. Rosenthal (3) hat aus *Oxybenzoësäure* durch Destillation mit Kalk *Phenol* dargestellt, und in Bezug auf seine Identität mit dem gewöhnlichen aus Theer und dem aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure dargestellten untersucht. Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften zeigte, dafs dasselbe von jenen nicht verschieden ist und somit alle bis jetzt darstellbaren Phenole als identisch zu betrachten sind.

Molecularverbindungen des Phenols.

Jos. Romel (4) hat verschiedene Verbindungen des *Phenols* mit *Basen* dargestellt und glaubt von diesen annehmen zu müssen, dafs sie nur moleculare Anlagerungen vorstellen. *Phenol-Kali* C_6H_6O, KHO wurde sowohl durch Lösung, als durch Schmelzen dargestellt. Mischt man alkoholische Lösungen von 94 Th. Phenol und 56 Th. Kalihydrat und verdunstet, so erhält man obige Verbindung in kleinen glimmerartigen, durchsichtigen, stark lichtbrechenden blätterigen Krystallen, die über Schwefelsäure getrocknet werden. Man erhält dieselben auch durch successiven Zusatz von 37,4 Th. Kalihydrat zu 62,6 Th. schmelzendem Phenol. Sie schmelzen zwischen 94 und 95°, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in absolutem Aether fast unlöslich. An der Luft absorbiren sie Feuchtigkeit und färben sich erst gelb, dann rothbraun. Diese Eigenschaft läfst sich sehr gut benutzen, die Gegenwart von Wasser in Aether nachzuweisen, indem in solchem neben theilweiser Lösung des

(1) Jahresber. f. 1851, 433. — (2) Ann. Chem. Pharm. XXIII, 153; XXVIII, 301. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 627. — (4) Bull. soc. chim. [2] XI, 120; Zeitschr. Chem. 1869, 383.

Molecularverbindungen des Phenols.

Phenolkali's der nicht gelöste Rückstand nach einiger Zeit rothbraun wird. Romel hat so noch 0,25 pC. Wasser darin nachgewiesen. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, wohl aber ohne Zersetzung nicht zu entfernendes Constitutionswasser. Phenol-Kali kann die Phenylsäure als Desinfectionsmittel ersetzen. Gieſst man eine Lösung von 12 Th. Kupfervitriol in eine wässerige Lösung von 15 Th. Phenolkali und läſst das Gemenge 24 Stunden stehen, so entsteht ein grünes, in Säuren unlösliches Pulver, *Phenol-Kupferoxyd* $2(C_6H_6O) + 3(CuH_2O_2)$ (über Schwefelsäure getrocknet), aus welchem man ohne Zersetzung kein Wasser austreiben kann. *Phenol-Quecksilberoxyd* C_6H_6O, HgO_2H_2 wird durch wechselseitige Zersetzung als ein lebhaft orangefarbiger Niederschlag erhalten, der beim Trocknen über Schwefelsäure ziegelroth wird. Er ist nur in Salzsäure und Salpetersäure löslich und giebt beim Kochen mit letzterer Säure eine intensiv goldgelbe Lösung. *Phenol-Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_6H_6O$. Eine alkoholische Lösung von 8,72 Grm. schwefels. Chinin wurde nach und nach in eine alkoholische Lösung von Phenol-Kali eingegossen, nach 24stündigem Stehen das gefällte schwefels. Kali abfiltrirt und bei gelinder Wärme verdunstet. So wurden schöne, in Alkohol und Säuren leicht lösliche, in Aether und Wasser fast unlösliche Krystalle erhalten.

Kohlensäure-Phenol.

Durch Erhitzen von 3 Th. Phenol mit 2 Th. flüssigem Phosgen auf 140 bis 150° und nachherige Behandlung des Röhreninhalts mit verdünnter Natronlauge, hat Th. Kempf (1) eine feste Substanz erhalten, welche aus heiſsem Alkohol in weiſsen, seideartig glänzenden Nadeln krystallisirt, von der Formel $C_{13}H_{10}O_3$. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 78°, verbreitet beim Erhitzen einen angenehm aromatischen Ge-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 632; Zeitschr. Chem. 1870, 205.

Kohlensäure-Phenol.

ruch und sublimirt in langen Nadeln. Mit concentrirter Natronlauge, leichter mit alkoholischer Kalilösung, erzeugt sie kohlens. Natron und Phenyloxyd-Natron. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erhitzen darauf ein unter Entbindung von Kohlensäure. Diesem Verhalten nach scheint jene Substanz *Kohlensäure-Phenol* zu sein.

Nach einer weiteren Mittheilung Kempf's (1) destillirt bei gelindem Erwärmen der durch Erhitzen von Phenol und Phosgen erhaltenen Mischung neben etwas unverändertem Phosgen eine Flüssigkeit von dem stechenden Geruch des Chlorkohlensäureäthers über, welche nach dem Waschen mit Wasser destillirt, zwar weniger Chlor enthielt als chlorkohlens. Phenol, aber bei der Behandlung mit Ammoniakgas in ätherischer Lösung *Carbaminsäure-Phenol* $ЄH_5Θ . ЄΘ . NH_2$ in schönen Blättchen krystallisirt gab. Dieses schmilzt bei 141°, ist in Aether, Weingeist und Wasser löslich, wird durch concentrirte Kalilauge in Ammoniak, kohlens. und Phenol-Kali zerlegt. Mit wässerigem Ammoniak auf 140 bis 150° erhitzt giebt es Phenol und Harnstoff.

Phenol.

Berthelot (2) hat durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen die *Acetylensulfosäure* ($Є_2H_2SΘ_3 + n H_2Θ$) dargestellt, eine Säure, welche dem kochenden Wasser widersteht. Das daraus dargestellte Kalisalz ist schwer krystallisirbar und löslich in gewöhnlichem Alkohol. Durch schmelzendes Kali entsteht aus demselben *Phenol.*

Bijodphenol.

H. Hlasiwetz und P. Weselsky (3) stellten *Monojodphenol* ($Є_6H_5JΘ$) und *Bijodphenol* ($Є_6H_4J_2Θ$) durch Einwirkung von Jod auf Phenol bei Gegenwart von Queck-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 740; Zeitschr. Chem. 1870, 253. — (2) Compt. rend. LXVIII, 539; Zeitschr. Chem. 1869, 220; Ann. Chem. Pharm. CLIV, 132; J. pr. Chem. CVII, 189; Bull. soc. chim. [2] XI, 373. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 522; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 290; Zeitschr. Chem. 1870, 82.

Bijodphenol. silberoxyd dar. Die Reactionen verlaufen nach den Gleichungen :

$$2\,C_6H_6O + HgO + J_4 = 2\,C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O;$$

$$2\,C_6H_6O + 2\,HgO + J_8 = 2\,C_6H_4J_2O + 2\,HgJ_2 + 2\,H_2O.$$

Auch bei Anwendung der ersteren Verhältnisse entsteht gleichzeitig immer etwas Bijodphenol. Man operirt in einem Kolben und trägt in die alkoholische Phenollösung Jod und gefälltes Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Partieen ein, von Quecksilberoxyd immer so viel, dafs die braune Flüssigkeit sich wieder entfärbt. Nach (unter schwachem Erwärmen) baldigst beendigter Reaction wird filtrirt und der Schlamm von Jodquecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd mit Weingeist ausgewaschen. Es geht Monojodphenol in Lösung, während Bijodphenol bei dem Jodquecksilber zurückbleibt und durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge (besser Pottaschelösung) und nachheriges Fällen mit Salzsäure erhalten werden kann. Die alkoholische Flüssigkeit hinterläfst nach dem Abdestilliren des Weingeists ein bräunliches Oel von dem penetranten haftenden Geruch des Monojodphenols, welches man wie Körner (1) angiebt reinigt. Es besteht, nach seiner Zersetzung mit Kalihydrat zu schliefsen, vornehmlich aus Parajodphenol, welches Körner nur aus Paradiazojodbenzol darstellen konnte; daneben mufs sich eine kleine Menge Metajodphenol gebildet haben, denn schmilzt man das Product mit Kalihydrat so lange, bis eine herausgenommene abgesättigte Probe keine Ausscheidung mehr giebt, und verfährt im Uebrigen in bekannter Weise, so erhält man ein Gemenge von viel Resorcin mit wenig Brenzcatechin, welches sich von dem ersteren durch Bleizuckerlösung abtrennen läfst. Das *Bijodphenol* auf dieselbe Weise bei Anwendung obiger Ver-

(1) Jahresber. f. 1866, 577.

hältnisse dargestellt, geht zum Theil in die alkoholische Lösung, zum Theil findet es sich neben dem Jodquecksilber in dem Filtrationsrückstande, von welchem es auf die schon angegebene Weise getrennt wird. Aus verdünntem Weingeist wiederholt umkrystallisirt kann das Bijodphenol vollkommen farblos erhalten werden, hat jedoch meistens einen Stich ins Graue. Die Krystalle, aus verdünnter Lösung erhalten, sind weich, seideglänzend und verfilzt. Sie besitzen einen schwachen, aber haftenden, dem Monojodphenol ähnlichen Geruch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie sind sublimirbar, werden erst bei hoher Temperatur zersetzt und schmelzen bei 150°. Das Bijodphenol kann mit sehr concentrirter wässeriger oder alkoholischer Aetzkalilösung stundenlang gekocht werden ohne sich merklich zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Kali, so lange bis herausgenommene Proben in Wasser gelöst und mit einer Säure gesättigt nicht mehr gefällt werden, erhält man durch Ausziehen der gesättigten Schmelze mit Aether, nach dem Abdestilliren desselben, einen braunen nicht krystallisirbaren Rückstand, welcher kein Phloroglucin, dagegen eine sehr kleine Menge Brenzcatechin enthält. Pyrogallussäure konnte nicht gefunden werden. Mit demselben Resultate verläuft der Vorgang bei Anwendung von Bibromphenol, wie Reim versucht hat.

Bijodphenol.

A. Faust und E. Saame (1) leiteten in 500 Grm. reines Phenol ohne Abkühlung 200 Grm. trockenes Chlorgas und trugen das gechlorte Phenol allmälig in 1000 Grm. Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht), welche vorher mit 1500 Grm. Wasser verdünnt war, ein. Das Gemisch, welches keine besondere Wärmeerhöhung zeigte, blieb unter öfterem Umrühren 4 Tage lang kalt stehen. Das am Boden

Chlornitrophenole.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 450; ausführl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 190.

Chlornitrophenole.

befindliche nitrirte Chlorphenol wurde gesammelt, gewaschen, in das Natriumsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt, die Säure mit Salzsäure abgeschieden und mit Wasserdämpfen überdestillirt. So wurden über 200 Grm. Chlornitrophenol erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, Aether und Chloroform sich reinigen liefsen. Das *Chlornitrophenol* $C_6H_4Cl(NO_2)O$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in Nadeln, aus Chloroform in grofsen hellgelben triklinen Prismen von der Form des Kupfervitriols. Es riecht stark safranartig und schmilzt zwischen 86 und 87°. Chloroform und Aether lösen es leicht, Alkohol weniger und Wasser fast gar nicht. *Ammoniaksalz* $C_6H_3Cl(NO_2)ONH_4$. Lange orangerothe Nadeln, flüchtig mit Wasserdämpfen. *Natronsalz* $C_6H_3Cl(NO_2)ONa + H_2O$ krystallisirt in rothen Prismen. *Barytsalz* $[C_6H_3Cl(NO_2)O]_2Ba + 2H_2O$. Kurze rothe Prismen. *Silbersalz* $C_6H_3Cl(NO_2)OAg$. Bräunlich rothe Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. Der *Aethyläther* des Chlornitrophenols $C_6H_3Cl(NO_2)O . C_2H_5$ wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten. Krystallisirt in gelblich-weifsen Nadeln oder Blättchen, besitzt einen unangenehmen Geruch und schmilzt bei 61 bis 62°. Nach dem Reduciren des Chlornitrophenols mit Zinn und Salzsäure scheidet sich aus der erkalteten Lösung das *salzs. Chloramidophenol* $C_6H_4Cl(NH_2)O . HCl$ zinnfrei aus und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser rein erhalten. Es krystallisirt in weifsen Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen und luftbeständig sind. *Schwefels. Chloramidophenol* krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. *Dichlornitrophenol* $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$ entsteht durch Einleiten von Chlorgas in unter Wasser geschmolzenes Chlornitrophenol. Es entspricht genau der von Fischer (1) beschriebenen Verbindung, krystallisirt aus Chloroform in rhombischen Tafeln, die bei 121 bis 122°

(1) Jahresber. f. 1868, 456.

Chlornitrophenole.

schmelzen. Das *Barytsalz* derselben $[C_6H_2Cl_2(NO_2)O]_2Ba + 2H_2O$ bildet orangegelbe Nadeln. *Chlordinitrophenole* erhielten Faust und Saame in zwei isomeren Modificationen. *α-Chlordinitrophenol* $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$ wird durch Eintragen obigen Chlornitrophenols in rothe Salpetersäure gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, aus Chloroform in ausgezeichneten grofsen monoklinen Prismen, wie Candiszucker, und hat grofse Neigung Zwillinge zu bilden. Die Anfangs glänzenden gelben Krystalle werden nach einigen Tagen matt. Es schmilzt bei 81°. Diese Säure ist schon von Dubois (1) untersucht worden. Das *Barytsalz* $[C_6H_2Cl(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$ krystallisirt in hellgelben, langen, seideglänzenden Nadeln. Das Silbersalz bildet lange rothe Nadeln mit grünem Farbenspiel. *β-Chlordinitrophenol* wurde aus dem Rückstande, von welchem das Chlornitrophenol mit Wasserdämpfen abdestillirt war, erhalten, dieser zu dem Ende mit verdünntem Ammoniak heifs ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure zersetzt, wobei sich eine dunkle theerartige Masse abschied. Diese lieferte in rothe Salpetersäure eingetragen eine dunkle Lösung, aus welcher Wasser die Säure ausschied, die schliefslich aus dem reinen Ammoniaksalz mit Salzsäure rein erhalten wurde. Das *β-Chlordinitrophenol* krystallisirt aus heifsem Wasser und verdünntem Alkohol in gelblichen Blättchen, aus Chloroform in irregulären sechsseitigen Prismen, die bei 111° schmelzen. Löslicher in heifsem Wasser als sein Isomeres. Das *Ammoniaksalz* $C_6H_2Cl(NO_2)_2ONH_4 + H_2O$ krystallisirt in gelben Nadeln. *Barytsalz* $[C_6H_2Cl(NO_2)_2O]_2Ba + 9H_2O$, gelbe kurze Nadeln, die nach dem Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden. *Silbersalz* $C_6H_2Cl(NO_2)_2OAg + H_2O$ scheidet sich aus heifsem Wasser sehr voluminös in feinen gelben Nadeln aus. Diese Salze sind ebenfalls leichter löslich in

(1) Jahresber. f. 1867, 613.

heißsem und schwerer in kaltem Wasser. Faust und Saame halten es für wahrscheinlich, daſs das β-Chlordinitrophenol sich von einem bis jetzt noch unbekannten Chlorphenol ableitet. Sie haben ferner in das flüchtige *Nitrophenol* (45° Schmelzpunkt) Chlor und die Nitrogruppe eingeführt und so die Verbindungen $G_6H_4Cl(N\Theta_2)\Theta$, $G_6H_3Cl_2(N\Theta_2)\Theta$, $G_6H_3Cl(N\Theta_2)_2\Theta$ (81° Schmelzpunkt) und deren characteristische Derivate dargestellt. Alle diese Körper zeigten mit den aus Chlorphenol dargestellten vollständige Identität.

Nitrodichlorphenol.

Otto Seifart (1) leitete bis zur Sättigung Chlor durch in Wasser vertheiltes schmelzendes Orthonitrophenol. Es bildete sich *Orthonitrodichlorphenol* $G_6H_2Cl_2N\Theta_2 . \Theta H$. Aus dem Rohproducte wurde das Baryumsalz dargestellt, dieses durch Kochen mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren gereinigt und mit Salzsäure zersetzt. Warm abgeschieden, bildet das Orthonitrodichlorphenol ein schweres, fast farbloses, leicht krystallinisch erstarrendes Oel. Es krystallisirt aus Aether, worin es leicht löslich ist, in langen, schwach gelblichen, rhombischen Säulen oder Tafeln, aus Chloroform in platten, glänzenden, farblosen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es ohne sich merklich zu lösen; in Alkohol ist es leicht löslich. Es riecht schwach phenolartig, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nur in sehr geringem Grade sublimirbar. Sich zersetzend schmilzt es bei 125°. Das *Ammoniaksalz* $G_6H_2Cl_2N\Theta_2\Theta NH_4 + H_2\Theta$ bildet lange, glänzende, gelbe Nadeln, die über Schwefelsäure durch den Verlust des Wassers fast farblos werden. Es ist in heiſsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. *Natronsalz* $G_6H_2Cl_2N\Theta_2\Theta Na + 5 H_2\Theta$ gelbe glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. *Barytsalz* $(G_6H_2Cl_2N\Theta_2\Theta)_2Ba + 4 H_2\Theta$ krystallisirt, je nach der Con-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 449; ausführl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 198; Bull. soc. chim. [2] XIII, 60.

centration der Lösung, in braunrothen metallglänzenden Prismen oder Blättern; auch in hellrothen flachen Nadeln scheidet es sich aus. In kochendem Wasser löst es sich leicht, in kaltem sehr schwierig. *Kalksalz* $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Ca + 9H_2O$. In Wasser leicht lösliche, goldgelbe, glänzende Nadeln oder Blättchen. *Magnesiasalz* $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Mg + 10H_2O$ krystallisirt in rosettenförmig gruppirten gelben Nadeln. Wasser löst es sehr leicht. *Silbersalz* $C_6H_2Cl_2NO_2OAg$. Farblose, verfilzte, am Licht sich rasch gelb färbende Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich. *Bleisalz* $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Pb + 4^1/_2 H_2O$. Sehr schwer lösliche, gezackte, mattgelbe Blättchen, die sehr leicht Wasser verlieren. *Kupferoxydsalz* bildet schmutzig-grüne Nadeln, die unter 100° sich schon zersetzen. Der *Aethyläther*, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl erhalten, ist ein farbloser, dem Phenol sehr ähnlicher Körper. Schmelzpunkt 35°. *Orthoamidodichlorphenol*, durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Wasser in schwer löslichen, farblosen, leicht sich bräunenden gestreiften Blättchen. Alkohol löst es leicht; sehr vorsichtig erhitzt sublimirt es in farblosen Blättchen. Schmelzpunkt zwischen 165 und 166°. *Schwefels. Orthoamidodichlorphenol* $(C_6H_2Cl_2NH_2OH)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ krystallisirt aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung in sehr langen, seideglänzenden, farblosen, luftbeständigen Nadeln. In heifsem Alkohol wenig, in kaltem Wasser kaum löslich. *Salzs. Orthoamidodichlorphenol* $C_6H_2Cl_2NH_2OH . HCl$ wird aus der schwefels. Verbindung mittelst Chlorbaryum erhalten. In Wasser und Alkohol sehr leicht, schwieriger in Aether löslich. Krystallisirt aus Wasser in feinen seideglänzenden, aus Aether und Alkohol in farblosen, kurzen, platten Nadeln. Zersetzt sich leicht in den Lösungen und schmilzt nicht unter 230°, in weifsen Blättern vollständig sublimirbar. Ein kalt gehaltenes Gemisch von schwefels. Orthoamidodichlorphenol und verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigs. Kali behandelt, scheidet schwefels. Diazodichlor-

Nitrodichlorphenol.

phenol als lichtbraunes Krystallmehl aus; dieses liefert mit Wasser und Soda gekocht, alsdann mit Schwefelsäure destillirt als Destillat *Dichlorphenol*, welches sich in feinen farblosen Nadeln, oder als schwach gelblich gefärbtes Oel abscheidet. Es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich, riecht unangenehm, durchdringend, schmilzt bei 65°, siedet zwischen 218 bis 220°. Es ist isomer mit dem von F. Fischer (1) beschriebenen, durch Einleiten von trockenem Chlor in Phenol erhaltenen krystallisirten Dichlorphenol.

Dichlorphenol.

Aethyl-Phenol.

R. Fittig und J. Kiesow (2) haben *Aethyl-Phenol* $\Theta H . \mathrm{C}_6H_4 . \mathrm{C}_2H_5$ nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dusart dargestellt. Reines äthylbenzolsulfos. Kali wurde mit dem dreifachen Gewichte Kalihydrat gemengt einige Stunden auf 270 bis 280° im Luftbade erhitzt und darauf die in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Masse destillirt. Das Aethylphenol ging mit den Wasserdämpfen zuerst über und wurde über Chlorcalcium längere Zeit gestellt, wodurch es sich jedoch nicht vollkommen trocknen liefs. Das rohe Product destillirte bei der ersten Destillation vollständig zwischen 200 und 211° über; durch fractionirte Destillation wurde die gröfste Menge zwischen 208 und 210° erhalten. Dieses Destillat erstarrte beim Erkalten nicht vollständig. Die grofsen farblosen und durchsichtigen, meistens prismatischen Krystalle blieben mit einer etwas dicklichen farblosen Flüssigkeit imprägnirt, von der sie nur mittelst Filtrirpapier im Exsiccator befreit werden konnten. Die zwischen 200 und 208° aufgefangenen Destillate schieden beim Stehen entweder gar keine, oder nur sehr wenig Krystalle ab. Die krystallinische Verbindung hat genau die Zusammensetzung des Aethyl-Phenols $\mathrm{C}_8H_{10}\Theta$. Sie schmilzt bei 47 bis 48°

(1) Jahresber. f. 1868, 456. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 333; Bull. soc. chim. [2] XII, 393; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 251.

Aethyl-Phenol.

und siedet constant bei 209 bis 210°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, riecht dem gewöhnlichen Phenol täuschend ähnlich und liefert mit Brom ein aus Alkohol in vierseitigen Prismen krystallisirendes, in kohlens. Alkalien lösliches Substitutionsproduct $C_8H_6Br_4O$. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht unter Bildung einer *Sulfosäure*, deren Barytsalz in grofsen treppenförmig gelagerten Prismen krystallisirt, von der Zusammensetzung $(C_8H_9SO_4)_2Ba$. Das krystallisirte reine Aethyl-Phenol wird beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser augenblicklich flüssig und ist das nicht vollständige Erstarren obigen Destillates einem kleinen Wassergehalte zuzuschreiben. Aus den vorliegenden Versuchen folgt mit Sicherheit, dafs das *Phlorol* $C_8H_{10}O$, welches Hlasiwetz (1) durch Destillation von phloretins. Baryt mit Kalk erhielt, verschieden ist von obigem, aus Aethylbenzol darstellbarem Aethylphenol.

Aethylendiphenol.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Aethylenbromid mit 2 Mol. fein gepulvertem Phenolkalium in hermetisch verschlossener Röhre auf 140° erhielt E. C. Burr (2) ein Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_2$. Durch Schütteln mit Wasser von dem gleichzeitig gebildeten Bromkalium getrennt, wurde es in Aether aufgenommen und durch Verdunsten desselben in Krystallen erhalten. Die Verbindung ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 98°,5 (erstarrt wieder bei 92°,5), verbrennt mit stark rufsender Flamme. Sie ist als die dem Aethylphenol (Phenetol) correspondirende Aethylenverbindung anzusehen und wird als Aethylendiphenol bezeichnet $C_6H_5O \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5O$. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure verwandelt sie sich in eine stark gelb gefärbte, in Nadeln krystallisirende, in

(1) Jahresber. f. 1857, 329. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 165; Bull. soc. chim. [2] XII, 310; Chem. Centr. 1870, 45.

Aethylendiphenol.

Aether lösliche Verbindung von schwach sauren Eigenschaften.

M. E. Lippmann (1) hat unabhängig von Burr *Aethylendiphenol* durch Einwirkung von 1 Mol. Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ auf 2 Mol. Phenolkalium $C_6H_5 . OK$ (beide in absolutem Alkohol gelöst) erhalten. Er erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade unter Anwendung eines aufsteigenden Kühlers. Der Inhalt der Retorte erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei und man trennt das Aethylendiphenol von dem Bromkalium vollständig durch Auflösen in absolutem Alkohol. Lippmann beschreibt es als bei 95° schmelzend und in kleinen, oft irisirenden Blättchen krystallisirend. Da das Phenolkalium immer kleine Mengen von caustischem Kali einschliefst, welches auf Aethylenbromid Bromwasserstoff entziehend einwirkt, so entweicht bei der Reaction Monobromäthylen C_2H_3Br. Lippmann betrachtet die Verbindung nicht als ein Derivat des Glycols, sondern als eine Aetherart des Phenols, wie Er aus der Einwirkung der Schwefelsäure und des Broms schliefst. Erhitzt man zwei bis drei Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure mit Aethylendiphenol auf 120°, so röthet sich die Mischung und es bildet sich zugleich eine Masse, welche eine Sulfosäure und überschüssige Schwefelsäure enthält. Um den Aether vollständig umzuwandeln mufs man einige Zeit über 100° erhitzen. Das *äthylendiphenolsulfos. Blei* krystallisirt in Blättchen, die löslich in heifsem, unlöslich in kaltem Wasser sind. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}Pb . (SO_3)_2O_2$. Das *Barytsalz* $C_{14}H_{12}Ba(SO_3)_2O_2$ (bei 120° getrocknet) erhält man durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es bildet ein krystallinisches feines Pulver, wenig löslich in kochendem Wasser.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1269; Bull. soc. chim. [2] XII, 119; Zeitschr. Chem. 1869, 447; Chem. Centr. 1870, 44.

Aethylendiphenol.

Fügt man zu einer Lösung von Aethylendiphenol in Chloroform tropfenweise eine Lösung von Brom in Chloroform, so entweicht unmittelbar Bromwasserstoffsäure. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man einige Stunden in verschlossenen Röhren auf 100°. Das gebildete *Tetrabromür* des *Aethylendiphenols* $\Theta_{14}H_{10}Br_4\Theta_2$, welches nahezu unlöslich in kaltem Chloroform ist, wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Chloroform von noch vorhandenem Aethylendiphenol getrennt und gereinigt. Es bildet kleine durchkreuzte Nadeln, welche über 100° schmelzen. Ch. Friedel (1) bemerkt, daſs man das Aethylendiphenol $\Theta_2H_4(\Theta\Theta_6H_5)_2$ eben so gut als *Diphenylglycol* betrachten könne, entsprechend dem Wurtz'schen Diäthylglycol. In der That besteht zwischen beiden Auffassungen kein wesentlicher Unterschied.

Phenolsulfosäure.

N. Solommanoff (2) berichtet über eine *dritte* Modification von *Phenolsulfosäure,* welche Er beobachtet haben will, sowie über die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf die Kalisalze dieser drei Säuren. 100 Th. Phenol und 90 Th. Schwefelsäure wurden vermischt, bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen gelassen, hierauf in Wasser gelöst und die freie Schwefelsäure durch kohlens. Baryt ausgefällt. Das Filtrat wurde mit kohlens. Kali versetzt, so daſs die Lösung schwach sauer blieb, und der fractionirten Krystallisation unterworfen. Zuerst krystallisirte das Kalisalz der α oder *Paraphenolsulfosäure* (3) aus, später das der *β oder Metaphenolsulfosäure,* zuletzt blieb eine braune Mutterlauge. Bei dem Umkrystallisiren der letzteren Krystalle gab die Mutterlauge zuletzt Blättchen eines als *γ-phenolsulfos. Kali* bezeichneten Salzes, welche in Wasser sehr leicht löslich waren, $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthielten, nicht leicht verwitterten und bei 240° nicht schmolzen.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 311. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 294; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 126.— (3) Jahresber. f. 1867, 687.

Phenolsulfosäure.

Alle drei Kalisalze geben mit basisch- essigs. Blei weifse Niederschläge; der aus β-Säure erhaltene schmilzt beim Kochen der Lösung, wird von siedendem Wasser gelöst und scheidet sich beim Erkalten als weifses Pulver ab. Die Bleiniederschläge der beiden anderen Säuren schmelzen beim Kochen nicht und lösen sich nicht. Das Kalisalz der β-Säure krystallisirt, je nach den Umständen, mit 2 Mol. Wasser, 1 Mol. Wasser oder wasserfrei.

Beim Erwärmen von γ-phenolsulfos. Kali mit Benzoylchlorid auf 140⁰ entstand unter Entwickelung von Salzsäure eine feste Masse, welche nach der Behandlung mit Aether in Wasser gelöst und mit Chlorbaryumlösung gefällt wurde. Das Barytsalz wurde durch schwefels. Kali in Kalisalz verwandelt. Dieses *γ-benzoylphenolsulfos. Kali* $Ꞓ_6H_4(KSꝊ_3)Ꝋ . Ꞓ_7H_5Ꝋ$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in kochendem Wasser oder Weingeist. Letztere Lösungen gelatiniren beim Erkalten, scheiden aber beim Stehen Krystallnadeln ab. Das daraus dargestellte *Barytsalz* ist in Wasser schwerer löslich als das Salz der α-Säure (1) und scheidet sich beim Erkalten der kochenden Lösung als weifses Pulver ab. Das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf metaphenolsulfos. Kali von Engelhardt und Latschinoff (2) erhaltene Oel erstarrt mit der Zeit krystallinisch, unter Abscheidung von *Benzophenid* $Ꞓ_7H_5Ꝋ . Ꞓ_6H_5Ꝋ$, das einzige wohlcharacterisirte Product, welches Solommonoff dabei erhalten konnte. Auf *nitrophenolsulfos. Kali* wirkt Benzoylchlorid überhaupt nicht ein.

A. Kekulé (3) theilt einige Bemerkungen über die isomeren Phenolsulfosäuren mit. Er fand, dafs ein Gemenge von Phenol und Schwefelsäure in der Kälte Anfangs fast ausschliefslich und selbst nach Wochen vorzugsweise

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 605. — (2) Jahresber. f. 1868, 606. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 330; Zeitschr. Chem. 1869, 602.

Metaphenolschwefelsäure enthält, dafs beim Erhitzen auf 100 bis 110° die Parasäure zunimmt und zuletzt ausschliefslich vorhanden ist. Auch die *reine Metasäure* geht beim Eindampfen im Wasserbad zum Theil, bei längerem Erhitzen vollständig in *Parasäure* über. Eine dritte Modification hat Er nie beobachtet, namentlich auch beim Schmelzen mit Kalihydrat nie Hydrochinon erhalten. Er führt ferner an, dafs die durch Nitrirung der Paraphenolsulfosäure (1) und die aus der flüchtigen Modification des Nitrophenols (2) erhaltene Nitrophenolsulfosäure nach Seinen Versuchen identisch seien.

Phenolsulfosäure.

A. Engelhardt und Latschinoff (3) fanden, dafs bei der Einwirkung von Chlorschwefelsäure $SΘ_3HCl$ auf Phenol hauptsächlich *Paraphenolsulfosäure* entsteht. Vermischt man beide zu gleichen Moleculen, so erhält man unter Wärmeentwickelung und Freiwerden von Salzsäure eine rothe Flüssigkeit, woraus nur Paraphenolsulfosäure erhalten wurde. Nimmt man aber doppelt so viel Phenol und erhitzt zuletzt auf dem Sandbad, so hinterbleibt auf Zusatz von Wasser Phenol und die Lösung enthält neben Paraphenolsulfosäure auch Metaphenolsulfosäure. Bei der Einwirkung von $SΘ_3HCl$ auf trockenes paraphenolsulfos. Kali entstand unter Entwickelung von Salzsäure *Phenoldisulfosäure*, deren Kalisalz mit 1 Mol. Wasser krystallisirte.

Phenol und $SΘ_3HCl$.

R. Bähr-Pedrari (4) berichtet über eine aus *Monochlorphenol* dargestellte Sulfosäure. Das Monochlorphenol wurde durch Einleiten von Chlor in mit wenig Wasser vermischtes Phenol unter beständiger Kühlung mit Eis erhalten, das dunkelrothbraune Product mit verdünnter Kalilauge gewaschen, mit Chlorcalcium, zuletzt mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet und fractionirt destillirt. Die

Chlorphenolsulfosäure.

(1) Jahresber. f. 1868, 601. — (2) Jahresber. f. 1867, 688. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 297; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 131; Bull. soc. chim. [2] XIII, 161. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 693; Zeitschr. Chem. 1870, 246.

Chlorphenolsulfosäure.

Hauptmasse ging bei 215 bis 218° über, erstarrte bei 0° in langen Nadeln, die bei 8°,5 schmolzen. Dieses *Monochlorphenol* wurde mit mäfsig rauchender Schwefelsäure ($^{3}/_{4}$ Th.) vermischt mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen, bis die Masse krystallinisch erstarrte. Nach dem Auflösen in Wasser, Sättigen mit kohlens. Baryt und Ausfällen des gelösten Baryts mit kohlens. Kali schied sich zuerst wenig eines *Kalisalzes* $G_6H_4ClKSO_4$ in flachen Säulen aus, welche bei 248° zusammenbackten. Eine folgende reichlichere Krystallisation bestand aus platten glänzenden Krystallen des monoklinischen Systems (Axenwinkel 84° 14′ 32″), Hauptfläche + und —P, ∞P, ∞P∞. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $G_6H_4ClKSO_4 + 2H_2O$. Sie verwittern an der Luft und sind bei 110° wasserfrei, schmelzen hierauf bei 245°. In der Mutterlauge blieben noch leicht lösliche Salze in beträchtlicher Menge.

Durch Schmelzen obigen Chlorphenols mit Kalihydrat, Sättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde ein krystallinischer sublimirbarer, süfs schmeckender Körper erhalten, der die Reactionen des Hydrochinons zeigte, wonach das angewendete Chlorphenol als *Orthochlorphenol* bezeichnet wird. (Richtiger würde es als 1, 2 Chlorphenol bezeichnet.)

Phenol-Phosphorsäure.

B. Maikopar (1) erhielt bei der Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Phosphorsäure-Phenol nach dem Sättigen mit kohlens. Baryt ein lösliches unkrystallinisches Barytsalz, das einmal annähernd der Formel $(G_6H_4BaSO_3)_3PO_4$ entsprach, bei einem zweiten Versuch aber eine abweichende Zusammensetzung zeigte. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf paraphenolsulfos. Kali erhielt Er eine feste Masse, die nach der Behandlung mit Aether und Verdunsten der Lösung ein dickes, glasartig erstarrendes Oel gab, welches Chlor, Phosphor und die Phenolsulfogruppe enthielt.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 298; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 133; Bull. soc. chim. [2] XIII, 162.

Phenetolsulfosäure.

Opl und E. Lippmann (1) haben das aus Kaliumphenol und Jodäthyl dargestellte, bei 168 bis 170° siedende *Phenetol* (Phenoläthyläther) durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in *Phenetolsulfosäure* verwandelt. Das *Barytsalz* $(C_8H_9SO_4)_2Ba + 4 H_2O$ bildet tafel- und lanzenförmige, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser wenig lösliche Krystalle. Das *Bleisalz* $(C_8H_9SO_4)_2Pb$ krystallisirt in blumenkohlartigen Massen. Das *Kalisalz* $C_8H_9SO_4K + H_2O$ krystallisirt in seideartigen Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in absolutem Weingeist. Das *Silbersalz* wird beim Abdampfen zersetzt.

Nach dem Sättigen der rohen Säure mit Baryt blieb in der Mutterlauge ein leicht lösliches unkrystallisirbares Barytsalz einer isomeren Säure, welche als *Phenetolparasulfosäure* bezeichnet wird. Auch die übrigen Salze dieser Säure krystallisiren nicht.

Chloranil und Bromanil.

Im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über *Chloranil* und *Bromanil* fand J. Stenhouse (3), dafs man durch Behandlung von Phenol mit wässerigem Chlorjod etwa die Hälfte vom Gewicht des Phenols als Chloranil erhält. Bei der Darstellung der *Chloranilsäure* benutzt Stenhouse die Unlöslichkeit ihrer Alkalisalze in Kochsalzlösung zur Ausfällung derselben. Nach Abscheidung der Chloranilsäure aus dem gefällten Salz durch Salzsäure wurde sie durch Neutralisation mit kohlens. Natron in das *Natronsalz* verwandelt, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisirte. Das Silbersalz gab bei der Behandlung mit Jodäthyl *Chloranilsäureäther* $C_6Cl_2(C_2H_5)_2O_4$ in flachen rothen Prismen, die bei 107° schmelzen. Er ist in Aether, Weingeist und Benzol löslich, wenig in Wasser.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1332; Zeitschr. Chem. 1869, 470; J. pr. Chem. CVII, 447; Bull. soc. chim. [2] XII, 219. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 460. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 718; Chem. News XX, 259; ausführl. Chem. Soc. J. [2] VIII, 6; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 14; im Auszug Zeitschr. Chem. 1870, 142.

Chloranil und Bromanil.

Durch Salpetersäure wird die Chloranilsäure in Chlorpikrin und Oxalsäure zersetzt. Letztere Säure, nebst einem schweren, nach Chlorpikrin riechenden Oel, wurde auch durch Einwirkung von wässerigem Chlorjod erhalten. Auf Zusatz von 1½ Th. Brom zu einer Mischung von 1 Th. Chloranilsäure und 10 Th. Wasser löste sich diese auf; ein weiterer Zusatz von 1 Th. Brom bewirkte ein schwaches Aufschäumen, und nach 24 Stunden schieden sich weifse Krystalle aus, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $C_6Br_8 . Cl_8HO$ entsprach. Sie schmelzen bei 79°,5, sublimiren unzersetzt und lassen sich aus Schwefelkohlenstoff, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisiren. Durch Weingeist werden sie zersetzt. In Aether lösen sie sich leicht.

Zur Darstellung des Bromanils $C_6Br_4O_2$ empfiehlt Stenhouse folgendes Verfahren. 1 Th. Brom wird mit ⅛ Jod und 5 Th. Wasser in einem mit einer langen Glasröhre versehenen Kolben allmälig mit $^1/_{10}$ Th. Phenol versetzt und hierauf bei 100° 2 Stunden digerirt. Die halbfeste Masse wurde mittelst des Vacuumfilters abfiltrirt, zweimal mit kaltem Schwefelkohlenstoff digerirt, dann mit Weingeist ausgekocht und zuletzt aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man daraus die theoretische Menge von *Bromhydranil.* Dasselbe bildet auch das Hauptproduct bei der Behandlung des Bromanils mit wässeriger schwefliger Säure, doch entsteht zugleich dabei eine kleine Menge von dreifach-gebromtem Hydrochinon. Wird die wässerige Lösung mit Schwefelsäure und chroms. Kali versetzt, so schlägt sich *dreifach-gebromtes Chinon* $C_6HBr_3O_2$ in Krystallen nieder, welche der analogen Chlorverbindung ähnlich sind. Das Bromanil verhält sich gegen Kalilauge, Salpetersäure und schwefligs. Alkalien wie das Chloranil. Wird die Bromanilsäure mit 8 Th. Wasser und 3 Th. Brom versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose durchsichtige Prismen ab, die bei 110°,5 schmelzen. Sie

sind in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Weingeist nur unter Zersetzung. Ihre Analyse führte zu der Formel $C_6Br_{11}HO$.

Das in heifsem Benzol gelöste Bromanil scheidet auf Zusatz von überschüssigem Anilin fast schwarze Krystalltafeln ab, die in kochendem Weingeist unlöslich sind. Ihr Bromgehalt entsprach der Formel (1) $(C_6H_6N)_2C_6Br_2O_2$.

Pyrogallussäure.

Bringt man, nach A. Girard (2), eine Lösung von salpeters. Silberoxyd mit einer Lösung von *Pyrogallussäure* zusammen, so schlägt sich neben reducirtem Silber ein neutraler flüchtiger rother Körper nieder, welcher viele Aehnlichkeit mit Alizarin und Purpurin besitzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{16}O_9$. Am besten erhält man ihn unter Anwendung von Uebermangansäure. 60 Grm. übermangans. Kali werden in 1 Liter Wasser gelöst und 55 Grm. Schwefelsäuremonohydrat zugefügt. Man bringt diese Oxydationsflüssigkeit vorsichtig unter Vermeidung zu grofser Erwärmung zu Pyrogallussäure, welche man in wenig Wasser gelöst hat. Unter Entweichen von Kohlenoxyd und Kohlensäure schlagen sich schöne orangerothe krystallinische Flocken nieder. (250 CC. der Uebermangansäurelösung genügen für 10 Grm. Pyrogallussäure.) Diese werden mit wenig Wasser gewaschen, zur Reinigung in Alkohol wieder aufgelöst oder sublimirt. Sie sind wasserfrei. Girard giebt dem Product den Namen *Purpurogallin*. Dieser ist selber weiter oxydirbar zu einer bräunlichen unkrystallisirbaren Verbindung, weshalb das Oxydationsmittel nicht zu lange zugesetzt werden darf. Bei der Bildung des Purpurogallins entsteht auch noch als Nebenproduct Oxalsäure. Für das

(1) Vgl. die entsprechende Chlorverbindung Jahresber. f. 1863, 415. — (2) Compt. rend. LXIX, 865; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 562; Chem. Centr. 1870, 190; Zeitschr. Chem. 1870, 86; Bull. soc. chim. [2] XIII, 357.

Pyrogallussäure.

Auftreten des Kohlenoxyds und der Kohlensäure giebt Girard folgende Gleichungen :

$$4(C_6H_6O_3) + O_5 = C_{20}H_{16}O_9 + 4\,CO + 4\,H_2O;$$
$$4(C_6H_6O_3) + O_9 = C_{20}H_{16}O_9 + 4\,CO_2 + 4\,H_2O.$$

Das Purpurogallin sublimirt bei etwa 200° in schönen granatrothen Nadeln. Es ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich, gleich löslich in Aether und Benzol, indem es alle diese Lösungsmittel gelb färbt. Es löst sich in Schwefeläure auf und bildet damit eine in carmoisinrothen Nadeln krystallirende Verbindung, welche leicht Wasser abgiebt. Die Mehrzahl der Säuren lösen das Purpurogallin ohne es zu verändern. Salpetersäure greift es heftig an; durch concentrirte Salpetersäure kann es entzündet werden, die gewöhnliche Salpetersäure liefert damit Pikrinsäure. Die Lösungen des Pupurogallins nehmen in Berührung mit Kali und Ammoniak eine vorübergehende blaue Farbe an, die Flüssigkeit färbt sich bald grün, dann gelb. Kalk und Barytwasser erzeugen eine bald verschwindende lebhaft blaue Färbung. Schwefels. Thonerde verändert die gelbe Farbe der Lösungen des Purpurogallins nicht. Bei Zusatz von Ammoniak schlägt sich jedoch ein violettblauer Lack nieder, welcher nach und nach braun wird. Essigs. Blei fällt Purpurogallinlösungen braunroth. Salpeters. Silber färbt sie zuerst violettblau, alsdann scheidet sich unter Braunwerden der Flüssigkeit metallisches Silber ab. Goldchlorid erzeugt eine sehr lebhafte carminrothe Färbung, welche unter Bräunung der Flüssigkeit alsbald verschwindet, während sich metallisches Gold niederschlägt. Die mit diesem Stoffe angestellten Färbeversuche haben kein sehr günstiges Resultat ergeben.

J. Personne (1), welcher der Ansicht ist, die Giftigkeit des Phosphors beruhe auf der Entziehung des

(1) Compt. rend. LXIX, 749; Zeitschr. Chem. 1869, 728.

Sauerstoffs im Blute, hat vergleichende Versuche mit *Pyrogallussäure* in dieser Richtung ausgeführt, indem Er in verdünnter Lösung Dosen von 2 bis 4 Grm. Hunden in den Magen einführte. Der Tod erfolgte genau unter denselben Erscheinungen, wie bei der Phosphorvergiftung.

Isomere Kresole.

Engelhardt und Latschinoff (1) haben drei isomere Modificationen des Kresols und einige Derivate derselben beschrieben. *α-Kresol* ($G_7H_8\Theta$) erhält man beim Zusammenschmelzen des α-toluolsulfos. Kali's mit Kalihydrat, dann auch bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf festes α-Toluidin. Zur Darstellung auf die erstere Weise wurde das Salz mit 3 Th. Kalihydrat in einer eisernen Schale geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Kresol mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers das Kresol im Kohlensäurestrom destillirt. 50 Grm. α-toluolsulfos. Kali gaben 15 bis 16 Grm. Kresol. Aus α-Toluidin erhielt schon Körner (2) diesen Körper. 150 Grm. Toluidin gaben davon 30 Grm. Sehr reines α-Kresol entsteht leicht neben Benzoësäure aus *α-Benzoylkresol*, erhalten durch Behandeln von Kresol mit Benzoylchlorid, welches mehreremal aus Aether umkrystallisirt und dann mit Kalilauge auf dem Wasserbade zersetzt wird. *α-Kresol* ist eine durchsichtige wasserhelle Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu einer blätterigen krystallinischen Masse erstarrt und alsdann bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmilzt. Es hat einen phenolartigen, unangenehmen Geruch nach faulem Harn und kocht bei 198 bis 200°. Vermuthlich war das von Städeler aus Harn dargestellte Kresol das α-Kresol, welchem der Harn seinen unangenehmen Geruch verdankt. A. v. Rad (3) hat aus

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 615; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 217; Bull. soc. chim. [2] XIII, 256. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 682. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 177; Zeitschr. Chem. 1869, 115.

Isomere Kresole.

dem bei 190 bis 220° siedenden Theil des käuflichen Steinkohlentheerkreosots Kresol dargestellt, nach dem Verfahren von Duclos (1), und fand, dafs die bei 198° siedende Fraction des gereinigten Productes die Zusammensetzung des Kresols hatte, während die bei 203° siedende Fraction etwa 2 pC. Kohlenstoff mehr enthielt. v. Rad fand das spec. Gew. = 1,033 bei 23°. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, stark nach Steinkohlentheerkreosot riechend. Da v. Rad nicht das Verhalten dieses Kresols gegegen eine Kältemischung angiebt, so läfst sich nicht mit Sicherheit angeben, ob dasselbe α-Kresol oder das von Engelhardt und Latschinoff beschriebene γ-Kresol ist. v. Rad beschreibt das von ihm erhaltene Kresol weiter als in Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Mit Natriumamalgam oder Natrium behandelt bildet es unter reichlicher Wasserstoffentwickelung eine sehr zähe, dunkelbraun gefärbte Masse. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue Färbung, die allmälig ins Schwärzliche übergeht; seine alkoholische Lösung ruft mit demselben Reagens eine grüne Farbe hervor.

α-Benzoylkresol $G_7H_7O(G_7H_5O)$, von Engelhardt und Latschinoff dargestellt, ist ein in Wasser unlöslicher Körper, der sich aber in einer Mischung von Aether und Alkohol löst und bei langsamem Verdunsten derselben in schönen grofsen sechsseitigen Tafeln herauskrystallisirt. Es schmilzt bei 70°.

(α-Kresolsulfosäure.)

Erwärmt man α-Kresol mit Schwefelsäure, so resultirt nach Engelhardt und Latschinoff nur *eine α-Kresolsulfosäure*. Dieselbe bildet sich auch durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf α-Toluidinsulfosäure (2). Die aus α-Toluidin und Schwefelsäure dargestellte α-Toluidinsulfosäure wurde fein zerrieben, in Alkohol, in welchem sie un-

(1) Jahresber. f. 1859, 469. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 218.

Isomere Kresole. (α-Kresolsulfosäure.)

löslich ist, suspendirt und salpetrige Säure eingeleitet. Nach einiger Zeit verwandelte sich die α-Toluidinsulfosäure in eine Diazosäure, die sich beim Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung der α-Kresolsulfosäure zersetzte. *α-Kresolsulfos. Kali* $C_7H_6(KSO_3)OH + 2H_2O$ ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt bei langsamem Erkalten der Lösung in schönen grofsen, durchsichtigen, platten sechsseitigen Prismen. Es löst sich in kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Das *Barytsalz* $C_7H_6(BaSO_3)OH$ ist viel schwerer löslich in kochendem Wasser, als das Kalisalz. Beim Erkalten erstarrt zuweilen die gesättigte heifse Lösung zu einer aus Blättchen bestehenden Masse; läfst man aber das Krystallisationsgefäfs an einem warmen Orte stehen, so verwandeln sich nach einiger Zeit diese Blättchen in grofse Tafeln des wasserfreien Barytsalzes. Einmal ausgeschiedene Krystalle des wasserfreien Salzes lösen sich nachher sehr schwer in Wasser. Am Schönsten krystallisirt dieses Salz beim langsamen freiwilligen Verdampfen der Lösungen in grofsen durchsichtigen Tafeln. Fügt man zu einer Lösung desselben Barytwasser, so scheidet sich ein basisches Barytsalz $C_7H_6(BaSO_3)OBa + 2H_2O$ als weifser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Dieses ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösungen in feinen Nadeln. *α-Kresolsulfos. Bleioxyd* ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Warzen. Die Salze der α-Kresolsulfosäure geben mit basisch-essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag von basischem Bleisalz und werden durch eine Lösung von Eisenchlorid schön violett gefärbt. Während alle Salze der α-Kresolsulfosäure sehr gut krystallisiren, sind die Baryt- und Bleisalze der von Duclos aus bei 203° siedendem Kresol des Steinkohlentheerkreosots dargestellten Kresolsulfosäure unkrystallisirbar und amorph. Daher war das von Duclos untersuchte Kresol kein reines α-Kresol.

Isomere Kresole.

α-Kresoldisulfos. Kali $C_7H_5(KSO_3)_2OH + 3H_2O$ erhielten Engelhardt und Latschinoff durch Erhitzen von α-kresolsulfos. Kali mit Nordhäuser Schwefelsäure, welcher etwas wasserfreie Schwefelsäure noch zugesetzt war. Die erhaltene Masse wurde in Wasser aufgelöst, mit kohlens. Baryt gesättigt und die abfiltrirte Lösung durch schwefels. Kali in das Kalisalz verwandelt. Dieses ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grofsen durchsichtigen Krystallen, die an der Luft sehr bald verwittern. Das *Barytsalz* $C_7H_5(BaSO_3)_2OH + 2^1/_2 H_2O$ scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum als schwer lösliches Salz in langen Nadeln aus.

β-Kresol erhielten Engelhardt und Latschinoff sowohl aus *β-toluolsulfos. Kali*, als auch aus dem flüssigen *β-Toluidin*. Es ist sehr wahrscheinlich, aber vorläufig noch nicht sicher, dafs diese in beiden Fällen erhaltenen Kresole identisch sind. Das einige Male umkrystallisirte β-toluolsulfos. Kali gab beim Behandeln mit Kalihydrat flüssiges Kresol, welches im Kohlensäurestrom bei 185 bis 189° überdestillirte. Die daraus erhaltene Benzoylverbindung war eine ölartige Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen einige Krystalle der α-Verbindung ausschieden. Da das *β-Benzoylkresol* $C_7H_7O(C_7H_5O)$ ein gelbes dickes Oel ist (unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether), so läfst es sich durch diese Eigenschaft von der α-Verbindung trennen. Man zersetzt die Mutterlauge mit schmelzendem Kali, destillirt im Kohlensäurestrom den unter 195° übergehenden Antheil ab, verwandelt diesen wieder in die Benzoylverbindung, zersetzt den nicht krystallisirenden Antheil von Neuem mit Kalihydrat und fängt nun die unter 190° übergehende Quantität als β-Kresol auf. Die Trennung von α- und β-Kresol gelingt jedoch nicht vollständig. Aus β-Toluidin wurde β-Kresol nach dem Verfahren von Griefs durch Zersetzung des ersteren mit salpetriger Säure dargestellt. Das flüssige *β-Toluidin* wurde nach

Isomere Kresole.

Beilstein's (1) Anweisung aus flüssigem β-Nitrotoluol erhalten. Das so erhaltene, ebenfalls noch α-Kresol enthaltende β-Kresol war ein gelbes, unter 190° siedendes Oel. (Für die auf anderem Wege dargestellte Verbindung ist angegeben, dafs sie im Kohlensäurestrom bei 189° übergehe.) Das aus diesem erhaltene Benzoylkresol war eine gelbe ölartige Flüssigkeit. Engelhardt und Latschinoff haben auch Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidotoluolsulfosäure von Bek (2) und auf β-Toluidinsulfosäure von Malyscheff (3) angestellt und in beiden Fällen krystallisirte Diazosäuren erhalten, die sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff zersetzten und Kresolsulfosäuren gaben, deren Salze leicht zersetzbar und unkrystallisirbar waren.

β-Kresolsulfosäure wird nach Engelhardt und Latschinoff durch Einwirkung der Schwefelsäure auf β-Kresol erhalten. Man sättigt mit kohlens. Baryt und scheidet aus der abfiltrirten kochenden Lösung durch Barythydrat das schwerlösliche basische Barytsalz der α-Kresolsulfosäure (herrührend von der dem β-Kresol energisch anhaftenden Beimengung an α-Kresol) ab. Beim Eindampfen des Filtrates scheidet sich nach dem Erkalten *basisches β-Barytsalz* $Ɵ_7H_6(BaSƟ_3)ƟBa + 2H_2Ɵ$ in kleinen Warzen aus. *β-Kresolsulfos. Baryt* $Ɵ_7H_6(BaSƟ_3)ƟH + xH_2Ɵ$ ist sehr leicht löslich in Wasser, unkrystallisirbar; löst sich in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als weifses Pulver ab. Das β-Kalisalz ist leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar.

Beim Erwärmen von Phosphorsäureanhydrid mit Thymol ($Ɵ_{10}H_{14}Ɵ$) zersetzt sich, nach Engelhardt und Latschinoff, letzteres unter Entwickelung von reinem Propylen ($Ɵ_3H_6$) und Bildung einer dicken, etwas gelblichen

(1) Vgl. diesen Bericht bei Toluidin. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 209. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 212.

Isomere Kresole.

Masse, die beim Schmelzen mit Kalihydrat *γ-Kresol* liefert. Die Schmelze wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Aether behandelt, durch Salzsäure das γ-Kresol ausgeschieden, mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether abgedunstet und die rückbleibende Flüssigkeit im Kohlensäurestrom destillirt. 100 Grm. Thymol und 35 Grm. Phosphorsäureanhydrid ergaben (105 Grm. in Brompropylen $C_3H_6Br_2$ umgewandeltes Propylen) 40 Grm. des zwischen 196 und 204° übergehenden γ-Kresols und 10 Grm. eines bei 206 bis 220° siedenden, nicht weiter untersuchten Oels. *γ-Kresol* ist eine durchsichtige, in der Kältemischung nicht erstarrende, bei 195 bis 200° siedende Flüssigkeit von phenolartigem, aber nicht die Eigenthümlichkeit des α-Kresols besitzendem Geruch. *γ-Benzoylkresol* $C_7H_7O(C_7H_5O)$ entsteht beim Erwärmen des γ-Kresols mit Benzoylchlorid, unter Entwickelung von Salzsäure, in Form eines nach der Destillation zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrenden Oels. Es schmilzt bei 38° und destillirt zwischen 290 und 300°. *γ-Kresolsulfosäure* wurde beim Erwärmen des γ-Kresols mit einer äquivalenten Menge gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten. Das *Kalisalz* $C_7H_6(KSO_3)OH + 2^1/_2 H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und löslich in Alkohol und krystallisirt in Nadeln oder kurzen Prismen. Das *Barytsalz* $C_7H_6(BaSO_3)OH + H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in harten Warzen. Ein *basisches Barytsalz* $C_7H_6(BaSO_3)OBa + 2H_2O$ scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des vorigen Salzes in zu Kugeln vereinigten feinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln aus. Die Salze der γ-Kresolsulfosäure geben mit einer Lösung von basisch-essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag des basischen Salzes. Eisenchloridlösung färbt die Salze der γ-Kresolsulfosäure violett.

Kresol und Chlor.

Wird nach v. Rad (1) Kresol von dem Siedepunkte 198° (aus Steinkohlentheerkreosot erhalten) mit Chlorgas

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 173; Zeitschr. Chem. 1869, 715.

behandelt, so tritt reichliche Salzsäureentwickelung auf. Die Flüssigkeit färbt sich roth, dann gelb. Das erhaltene Product stellte eine sehr dickflüssige hellgelbe, nicht krystallisirbare Flüssigkeit dar, die sich sowohl im Sonnenlichte, als auch bei der Destillation zersetzte. Kresol unter ganz schwachem Erwärmen mit chlors. Kali und Salzsäure behandelt liefert unter denselben Farbenerscheinungen eine mit gelben Krystallblättchen durchsetzte dicke Flüssigkeit, welche (sammt Flüssigkeit) zur Abscheidung der harzigen Masse aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält so *Trichlorkresol.* Es ist in kaltem Alkohol und heifser Essigsäure unlöslich; in kaltem Chloroform wenig löslich, wird es von heifsem Alkohol, kochendem Chloroform und Aether ziemlich leicht gelöst. Natronlauge und Ammoniak erzeugen in der alkoholischen Lösung eine braune Farbe. Concentrirte Schwefelsäure scheint in der Kälte keine Einwirkung zu haben, bei mäfsiger Erwärmung tritt jedoch Lösung mit braungelber Farbe ein. Salzsäure zeigt auch beim Kochen keine Einwirkung. Schweflige Säure entfärbt die gelbe alkoholische Lösung und Eisenchlorid bräunt sie. Das Verhalten von Brom gegen kaltes Kresol ist analog dem, welches Körner (1) unter gleichen Umständen beim Phenol beobachtete. Das entstehende Product zeigt aber eine viel geringere Krystallisationsfähigkeit, als das ihm entsprechende Tribromphenol und wurde nicht rein erhalten.

Kresol und Chlor.

v. Rad liefs Phosphorchlorid auf durch etwas Phenol verunreinigtes Kresol in gelinder Wärme einwirken. Die Einwirkung ist energisch, und wird so lange mit dem Zusatze von Phosphorchlorid fortgefahren, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man destillirt, schüttelt das Destillat mit verdünnter Kalilauge, trocknet über Chlorcalcium und destillirt wieder. Es hatten sich zwei Producte gebildet.

Kresol und Phosphorchlorid.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 211.

Kresol und Phosphorchlorid. Phenylchlorid ging als eine nach Bittermandelöl riechende farblose Flüssigkeit bei etwa 134° über. Das zwischen 158 und 162° (dem annähernden Siedepunkte des Monochlortoluols) Uebergehende war *Kresylchlorid* C_7H_7Cl, eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natriumamalgam und Wasser wird es sehr langsam zersetzt, mit Natrium rasch. Kalilauge bewirkt selbst beim Kochen keine Zersetzung. Nach dem Kochen mit concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure ist keine Chlorreaction zu erhalten. Erstere löst es mit gelber, letztere mit rother Farbe. v. Rad glaubt, dafs es identisch mit Monochlortoluol sei.

Binitrokresol. Der unter dem Namen *Victoria-Gelb* oder *Anilin-Orange* als rothes Pulver in dem Handel vorkommende Farbstoff, welcher intensiv gelbe Lösungen liefert, ist nach C. A. Martius und H. Wichelhaus (1) beinahe reines *Binitrokresolsalz*. Das daraus abgeschiedene Binitrokresol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn, sowie in heifsem Wasser und wird bei langsamem Erkalten oder Verdunsten dieser Lösungen in nur schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten, die bei nicht hinreichender Menge der Lösungsmittel unter dem letzteren zu öligen Massen zusammenschmelzen, aber bald wieder erstarren. Im trockenen Zustande schmilzt die Substanz erst bei 109 bis 110°. Das *Silbersalz* ist ziemlich schwer löslich und scheidet sich bei langsamem Erkalten einer Mischung von Binitrokresol in Ammoniaklösung und salpeters. Silberoxyd in wohlausgebildeten orangerothen Nadeln ab. Die Eigenschaften dieses Binitrokresols stimmen mit den bisherigen Angaben nicht überein. Nach Duclos (2) ist das aus Kresolsulfosäure zu gewinnende Binitrokresol ein gelbes,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 206; Zeitschr. Chem. 1869, 440; Chem. Centr. 1869, 849. — (2) Jahresber. f. 1859, 469.

Binitrokresol.

in Alkohol lösliches, durch Wasser fällbares, aber nicht erstarrendes Oel. Beilstein und Kreusler (1) dagegen erhielten bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol, neben Toluylsäure, Terephtalsäure und Nitrotoluylsäure, ein krystallisirtes Binitrokresol, welches bei 85° schmolz. Martius und Wichelhaus haben die verschiedenen Methoden, die zu Binitrokresol führen können, vergleichsweise ausgeführt und gefunden, daſs der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin erhaltene Körper die von Beilstein und Kreusler angegebenen Eigenschaften hat. Beobachteter Schmelzpunkt des so erhaltenen Binitrokresols 84°. Das Silbersalz desselben unterscheidet sich von dem oben beschriebenen dadurch, daſs es in feineren und dunkler gefärbten Nadeln krystallisirt, die ein eigenthümliches Irisiren zeigen. Das Verfahren, welches Duclos befolgte, lieferte demselben ein Gemenge von Nitroproducten, aus denen nur schwierig Binitrokresol zu isoliren war. Jedoch haben Martius und Wichelhaus durch Ausziehen des nach dieser Methode aus wenig Kresol dargestellten Productes mittelst Aether, beim Verdunsten des letzteren Krystalle erhalten, und Sie vermuthen daher, daſs das reine Binitrokresol aus Kresolsulfosäure nicht flüssig sei. Einstweilen läſst sich hiernach noch nicht bestimmen, aus welchem Material das Victoria-Gelb dargestellt wird, zumal da noch als dritte Möglichkeit die Herkunft aus einem isomeren Toluidin hinzutritt. Das Binitrokresol erfährt eine ähnliche Umwandlung durch Einwirkung von Cyankalium, wie die Pikrinsäure, man erhält eine tief purpurroth gefärbte Lösung, aus der sich nur schwierig Krystalle gewinnen lassen und die bei Zusatz von Säuren gelatinöse Massen ausscheidet. Durch Zinn und Salzsäure wird unter Reduction der Nitrogruppen das Doppelsalz einer Base in schönen Krystallen erhalten. Die

(1) Jahresber. f. 1866, 360.

Lösungen derselben färben sich schon an der Luft und werden durch Oxydationsmittel lebhaft geröthet. Namentlich bewirkt Eisenchlorid eine eben so schöne, als intensiv rothe Farbe.

Kresol.

Auf ähnliche Weise, wie Körner (1) den *Kresolmethyläther* durch Behandeln von Kresol mit Kalihydrat und Jodmethyl in der Wärme darstellte, suchte E. Fuchs (2) die Aethyl-, Aethylen- und Acetylverbindung des Kresols darzustellen und weiter zu sehen, ob auch in diesen Verbindungen durch Oxydation der Methylgruppe des Kresolrestes die entsprechenden Carbonsäuren erhalten werden können, ähnlich wie aus Kresolmethyläther *Anissäure* gebildet wird. Das Kresol, welches Fuchs verwendete, war, wie auch das von Körner untersuchte, aus schwefels. Diazotoluol durch Zersetzung desselben mit Wasser gewonnen worden. Bei der Darstellung des schwefels. Diazotoluols brachte Er eine von Caro angegebene Methode in Anwendung, indem Er das bei der Einwirkung von salpetrigs. Kalklösung auf salzs. Toluidin sich bildende salzs. Diazotoluol, durch Hinzufügen einer concentrirten Lösung von saurem chroms. Kali in das entsprechende chroms. Salz, eine orangerothe voluminöse Masse überführte. Dieses durch Filtration von überschüssiger salpetriger Säure getrennt, wird möglichst rein ausgewaschen und noch feucht (es zersetzt sich im trockenen Zustande unter Explosion) in einem grofsen Kolben mit verdünnter Schwefelsäure (1 $SH_2\Theta_4$: 4 $H_2\Theta$) sehr fein zertheilt und mit einer Lösung von schwefligs. Natron so lange versetzt, bis alle Chromsäure reducirt und kein Niederschlag mehr wahrnehmbar ist. Diese Flüssigkeit mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden eine halbe Stunde gekocht, lieferte das unreine Kresol als obenauf schwimmende braune Schicht.

(1) Jahresber. f. 1867, 682. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 623; Zeitschr. Chem. 1870, 171; Bull. soc. chim. [2] XIII, 359.

Durch Extrahiren mit Aether und Fractioniren (sic) dieses Extractes erhielt Fuchs das reine Kresol als eine etwas gelbliche zähflüssige Flüssigkeit, die bei 0° zu schönen monoklinometrischen Prismen uud Tafeln erstarrte, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmolzen. Siedepunkt beobachtet 198° (Körner 200°), Schmelzpunkt 35° (Körner 35°,5). Dieses Kresol scheint von dem von Engelhardt und Latschinoff beschriebenen α-Kresol nicht verschieden zu sein.

Aether des Kresols.

Aethylkresol $G_6H_4(CH_3)OC_2H_5$ stellte Fuchs durch Erhitzen von Kresolkali und Jodäthyl in dem Verhältniſs ihrer Moleculargewichte, zuerst im Wasserbad und dann noch längere Zeit im Oelbad auf 130° in einem mit Rückfluſskühler verbundenen Kölbchen dar. Nachdem mit Wasser und etwas Natronlauge ausgewaschen war, schwamm der gebildete Aether in Form kleiner Blättchen oben auf. Aus dem ätherischen Auszug ging bei 188° Aethylkresol als eine farblose anisartig riechende Flüssigkeit über. Es ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei 0° = 0,8744. Es scheint nicht verschieden zu sein von dem von Engelhardt und Latschinoff(2) aus α-Kresol mit Kalihydrat, Alkohol und Jodäthyl dargestellten *α-Aethylkresol.* Sie beschreiben es als eine bei 186 bis 188° siedende, in Wasser unlösliche aromatische Flüssigkeit. Das von Engelhardt und Latschinoff aus γ-Kresol in analoger Weise erhaltene *γ-Aethylkresol* ist ein aromatisches, bei 188 bis 191° siedendes Oel. Fuchs hat das von Ihm beschriebene Aethylkresol mittelst Essigsäure und saurem chroms. Kali mehrere Tage lang oxydirt und dabei nach dem Erkalten alsdann lange weiſse Nadeln einer Säure erhalten, welche mit der von Ladenburg und Fitz (1) näher untersuchten *Aethylparaoxybenzoësäure* $G_2H_5O . G_6H_4 . GOOH$ identisch ist. Fuchs beobachtete

(1) Jahresber. f. 1866, 389. — (2) In der S. 447 angeführten Abhandlung.

Aether des Kresols.

den Schmelzpunkt bei ungefähr 194°. Schon vor 140° beginnt die Sublimation. Das *Barytsalz* der Säure ist in warmem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Blättchen ab. Das *Silbersalz* ist ein in heifsem Wasser etwas löslicher, beim Erkalten in kleinen Nadeln sich ausscheidender Körper. Das *Natronsalz*, das sowohl in kaltem, wie in heifsem Wasser sehr leicht löslich ist, bleibt nach dem langsamen Verdunsten der Lösung in Form kleiner Tafeln zurück. Das *Kalksalz* krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung beim Erkalten in mikroscopischen Nadelbüscheln aus.

(Aethylenkresol.)

Aethylenkresol $[C_6H_4(CH_3)]_2O_2C_2H_4$ erhielt Fuchs nach der oben für den Aethyläther des Kresols angegebenen Methode nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_4(CH_3).OH + 2(KHO) + C_2H_4Br_2 = [C_6H_4(CH_3)]_2O_2.C_2H_4 + (KBr)_2 + (H_2O)_2.$$

Es ist ein fester, in Wasser vollständig unlöslicher, in Aether und kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem Alkohol dagegen leicht löslicher Körper, der aus letzterer Lösung beim Erkalten in weifsen rhombischen Täfelchen auskrystallisirt. Es siedet unzersetzt bei ungefähr 297° und schmilzt bei 134°,5. Eine Oxydation dieses Aethers hat bis jetzt zu keinem Resultat geführt.

(Acetylkresol.)

Acetylkresol $C_6H_4(CH_3)OC_2H_3O$ entsteht nach Fuchs unter heftiger Reaction nach der Gleichung :

$$C_6H_4(CH_3)OH + KHO + C_2H_3O.Cl = C_6H_4(CH_3)OC_2H_3O + KCl + H_2O.$$

Es ist eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei 208 bis 211° siedet.

Kresol aus Campher.

A. Rommier (1) erhielt bei viermaliger Destillation von 2 Kilogrm. Campher über geschmolzenes Chlorzink 700 Grm. zwischen 140 und 240° siedendes Oel, welches

(1) Compt. rend. LXVIII, 930; Bull. soc. chim. [2] XII, 383; Ann. Chem. Pharm. CLII, 125; Zeitschr. Chem. 1869, 413; Chem. News XX, 229.

an Kalilauge etwa 40 Grm. abgab, die durch Salzsäure abgeschieden wurden. Ein kleiner Theil des letzteren destillirte unterhalb 200°, das Uebrige etwas oberhalb dieser Temperatur. Letzteres zeigte die Zusammensetzung des *Kresols*, ersteres wurde durch die Bildung von Rosolsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Oxalsäure als Phenol erkannt.

Trichlortoluchinon.

E. Borgmann (1) veröffentlichte Seine ausführliche Abhandlung über gechlorte *Toluchinone*, deren hauptsächlichste Ergebnisse schon früher (2) mitgetheilt wurden. Das aus Kresol durch Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali dargestellte Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon gab durch vielfaches Umkrystallisiren letztere Verbindung $C_7H_3Cl_3O_2$ in reinem Zustand, in gelben Krystallblättern. Mit wässeriger schwefliger Säure auf 100° erhitzt, geht es in *Trichlortoluhydrochinon* $C_7H_5Cl_3O_2$ über, welches farb- und geruchlose, bei 212° schmelzende Krystallnadeln bildet. Es ist in Weingeist leicht, in Wasser schwer löslich, färbt sich an der Luft grün. Durch Bleisalze wird es gefällt. Mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° erhitzt, giebt es *Biacetyltrichlortoluhydrochinon*, $C_6Cl_3 . CH_3 . (O . C_2H_3O)_2$, in starken säulenförmigen, bei 114° schmelzenden, unzersetzt sublimirbaren Krystallen. In Weingeist oder Aether ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Natronlauge löst es nicht auf.

Durch Erhitzen von Trichlortoluhydrochinon mit Aetzkali und Jodäthyl auf 140 bis 150° erhält man *Biäthyltrichlortoluhydrochinon* $C_6Cl_3(CH_3)(OC_2H_5)_2$ in langen feinen, bei 107° schmelzenden Nadeln. Löst man Trichlortoluchinon unter schwachem Erwärmen in saurem schwefligs. Kali auf, so scheidet sich nach einiger Zeit *monochlortoluhydrochinonbisulfos. Kali* $C_6Cl(CH_3)(OH)_2(SO_3K)_2$ in glän-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 248; Zeitschr. Chem. 1870, 121. — (2) Jahresber. f. 1868, 466.

zenden weifsen Krystallblättern ab. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Weingeist. Kalilauge färbt es gelb; Bleisalze fällen es weifs.

Buchenholztheerkreosot. Das Buchenholztheerkreosot enthält, wie J. Marasse schon früher (1) angegeben hat, in dem bei 200 bis 203° siedenden Theil ein Gemenge von *Kresol* und *Guajacol.* Nach neueren Mittheilungen (2) gelang es Marasse, aus dem niedriger siedenden Theil des rheinischen Buchenholztheerkreosots auch *Phenol* im krystallisirten Zustand von dem Siedepunkt 184° abzuscheiden. Zum weiteren Beweis für die Gegenwart des Kresols und die Identität desselben mit dem Kresol des Steinkohlentheers führte Marasse das Holztheerkreosot vom Siedepunkt 200° durch Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl auf 150°, Schütteln des Products mit Kalilauge und Destillation in bei 174° siedenden Kresolmethyläther $C_8H_{10}O$ über, welcher hierauf bei der Oxydation mit chroms. Kali Anisylsäure (3) (Schmelzpunkt 175°) gab. Gleichzeitig wurde in dem Guajacol 1 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Dieses Product, welches Marasse als *Methyläther des Brenzcatechins* bezeichnet, wurde als klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, von dem Siedepunkt 205 bis 206° erhalten. Es ist auffallend, dafs der Eintritt von 1 At. Methyl in das Guajacol eine so kleine Erhöhung des Siedepunkts (um 5 bis 6°) hervorbringt.

Durch Erhitzen des bei 217 bis 220° siedenden Antheils des Kreosots mit Jodwassserstoffsäure von 125° Siedepunkt in offenen Gefäfsen erhielt Marasse neben Jodmethyl ein Gemenge von Kresol, Phlorol, Brenzcatechin und Homobrenzcatechin (letztern aus Guajacol und Kreosol

(1) Jahresber. f. 1868, 458. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLII, 59; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 71; Zeitschr. Chem. 1869, 348; Chem. Centr. 1870, 311; Bull. soc. chim. [2] XII, 410. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 444.

durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entstanden), woraus durch wiederholte fractionirte Destillation reines Phlorol (Phlorylalkohol) $\text{Є}_8H_{10}\text{Θ}$ als farbloses, bei 219 bis 220° siedendes Oel isolirt werden konnte.

Buchenholz-theerkreosot.

Marasse wies ferner nach, dafs der von Gorup-Besanez als *Tetrachlorguajacon* bezeichnete Körper nicht, wie Letzterer (1) annimmt, aus dem Guajacon, sondern aus dem Kresol entsteht, und dafs er als vierfach-gegechlortes *Toluchinon* bezeichnet werden kann. Eben so ist nach Marasse das von v. Gorup-Besanez durch Oxydation aus Kreosot dargestellte *Phloron* (2) nicht, wie Dieser annimmt, ein Product des *Kreosols*, sondern es entsteht aus dem *Phlorol*.

Phloron.

A. v. Rad (3) hat, wesentlich wie früher Rommier und Bouilhon (4), aus zwischen 190 bis 220° siedendem Steinkohlentheerkreosot *Phloron* $\text{Є}_8H_8\text{Θ}_2$ dargestellt, nach derselben Methode, nach welcher Er mit v. Gorup-Besanez (5) diesen Körper aus Buchenholztheerkreosot gewonnen hat. Bei der Darstellung ist es von Wichtigkeit, die Mischung von Kreosot und Schwefelsäure so lange stehen zu lassen, bis sie sich mit Wasser nicht mehr trübt, man erhält sonst bei der darauf folgenden Oxydation kein Phloron, sondern eine braune, nicht näher untersuchte Flüssigkeit. Das zur Darstellung von Phloron angewandte Material enthält, dem Siedepunkt nach zu schliefsen, Kresol und Xylylphenol. Um nun zu sehen, aus welchem der beiden Körper das Phloron gebildet wird, hat v. Rad gleiche Mengen von bei 198° siedendem Kresol und von einem bei 214° siedenden Destillationsproduct, das dem Siedepunkt nach Xylylphenol war, in gleicher Weise oxydirt. Das Kresol lieferte reichlich Phloron, das Xylylphenol

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 687. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 470. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 158; Zeitschr. Chem. 1869, 712; Bull. soc. chim. [2] XIII, 72. — (4) Jahresber. f. 1862, 322. — (5) Jahresber. f. 1868, 470.

Phloron. eine braune schmierige Masse neben sehr wenig Phloron. Durch trockene Destillation des Guajacharzes bereitetes Guajacol giebt bei der Oxydation einen dem Phloron sehr ähnlichen Körper. Ob dieser Phloron, oder das nächst höhere Homologe ist, läfst v. Rad dahingestellt. Das Phloron ist schwerer als Wasser und schmilzt erst über 100°. Seine wässerige Lösung färbt sich durch Stehenlassen am Licht und an der Luft braun. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt Verkohlung ein. Die durch Alkalien in Phloronlösungen entstehende braune Färbung verschwindet durch Säurezusatz. Zinnchlorür entfärbt die Phloronlösungen, Schwefelwasserstoff bringt eine Fällung in denselben hervor, Eisenchlorid färbt die Lösung dunkel. Leitet man über mäfsig erwärmtes Phloron trockenes Chlorgas, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so zerfliefst es zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle absetzen. Wird das Product in heifsem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, so scheidet die concentrirte heifse Lösung beim Stehen in der Kälte ein Krystallgemenge ab, aus Nadeln und Blättchen bestehend. Beide Arten von Krystallen werden durch Behandlung mit starkem Alkohol, welcher die Nadeln zuerst löst, von einander getrennt, dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Nadeln sind annähernd reines *Monochlorphloron* $C_8H_7ClO_2$, die Blättchen annähernd reines *Dichlorphloron* $C_8H_6Cl_2O_2$. *Monochlorphloron* schmilzt schon unter 100° zu einer braunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, riecht eigenthümlich aromatisch, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird die Lösung in schwachem Weingeist längere Zeit gekocht, so scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit beim Erkalten ein brauner krystallinischer Körper ab, vielleicht braunes Chlorhydrophloron. Concentrirte Schwefelsäure löst Monochlorphloron mit dunkelgelber Farbe, salpetrigs. Kali bewirkt beim Erwärmen eine schön rothbraune Färbung. Die essigs. Lösung wird

Phloron.

durch Natronlauge grün, die weingeistige durch Natronlauge oder Ammoniak sofort braun. *Dichlorphloron* bildet hellgelbe, fettig anzufühlende Blättchen, löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, kochender Essigsäure und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst, bräunt sich in weingeistiger Lösung mit Natronlauge, Ammoniak und Eisenchlorid. Mit Salzsäure und chlors. Kali behandelt, liefert Phloron die nämlichen Producte, wie mit Chlor. Durch längeres Einleiten von schwefliger Säure in eine gesättigte wässerige Phloronlösung, in welcher noch Phloron suspendirt ist, bis die Anfangs eingetretene Bräunung wieder verschwunden ist, erhält man farblose Krystalle von *Hydrophloron* $Ѳ_8H_{10}Θ_2$. Das Filtrat scheidet, etwas eingedampft, beim Erkalten weifsliche, in's Braune ziehende, zu Gruppen gelagerte Krystalle aus. Das Hydrophloron bildet, aus heifsem Wasser krystallisirt, farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Es sublimirt, indem es zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättern. Von Wasser, namentlich warmem, Alkohol und Aether wird es schnell gelöst. Ammoniak färbt Hydrophloronlösung braun. Bei längerem Stehenlassen an der Luft und Erwärmen wird diese Farbe schön dunkelroth. Mit Natronlauge entsteht erst eine grüne, an der Luft rasch braun werdende Färbung. Beim Kochen mit Eisenchlorid und verdünnter Salpetersäure, eben so mit salpeters. Silberoxyd wird Phloron gebildet. Festes Kali bildet eine dunkelgrüne Masse. Eine Lösung von essigs. Kupferoxyd wird gelb gefärbt. Beim Kochen Abscheidung von Kupferoxydul und Geruch nach Phloron. Es löst sich in rauchender Schwefelsäure mit rother Farbe auf. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlens. Baryt neutralisirte Lösung enthält ein in Wasser sehr lösliches, in absolutem Alkohol unlösliches Barytsalz. Seine wässerige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelbraun und reducirt Silbersalze. Mit essigs. Bleioxyd entsteht eine weifse Fäl-

Phloron. lung. *Chlorhydrophloron* $C_8H_9ClO_2$ wird dargestellt durch Kochen von Phloronkrystallen mit concentrirter Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren der beim Erkalten anschiefsenden braunweifsen Krystalle aus heifsem Wasser, welche alsdann in farblosen seideglänzenden Nadeln erhalten werden. In Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt zu einer braunen, beim Erkalten farblos krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in farblosen glänzenden Blättchen, indem neben denselben violette Nadeln auftreten. Beim Erwärmen in Lösung mit salpeters. Silberoxyd, Silberabscheidung und Geruch nach gechlortem Phloron. Die Krystalle werden durch Eisenchlorid violett gefärbt und bilden mit Aetzkali eine grüne Masse. In seinen Lösungen entsteht mit Ammoniak und Alkalien sofort eine braune Farbe. Die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen mit einer essigs. Kupferoxydlösung Kupferoxydul ab. *Bichlorhydrophloron* $C_8H_8Cl_2O_2$ entsteht, wenn zu in Wasser suspendirtem Bichlorphloron schweflige Säure geleitet wird. Die gefärbten Blättchen werden bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade farblos. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser (worin sie leicht löslich sind) werden sie immer etwas braun gefärbt erhalten, farblos dagegen durch Auflösen in nicht zu heifser Essigsäure. Das Bichlorhydrophloron sublimirt unter theilweiser Zersetzung, indem dunkelbraune Nadeln auftreten, in zarten farblosen Nadeln, welche auf Platinblech erhitzt mit grün gesäumter Flamme verbrennen. In Aether leicht löslich, eben so in Alkohol und concentrirter Essigsäure, wenig in kaltem Wasser. In Kalilauge Anfangs mit grüner, sodann mit braunrother Farbe löslich. Die alkoholische Lösung bräunt sich mit Ammoniak. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein flockiger violetter Niederschlag. In kalter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen Lösung mit tief brauner Farbe. Mit salpeters. Silberoxyd entstehen Silberspiegel. Eisenchlorid bewirkt sofort einen violetten flockigen Niederschlag von einer

wahrscheinlich dem violetten Bichlorhydrochinon analogen Verbindung. Bei der Behandlung mit chlors. Kali und Salzsäure bilden sich gelbe Krystallblättchen. Eine Bichlorhydrophloronlösung mit essigs. Kupferoxyd erwärmt, bewirkt eine reichliche Ausscheidung von Kupferoxydul. Aus dem Umstande, dafs aus Phloron kein höher gechlortes Product als Bichlorphloron erhalten wird, zieht v. Rad den Schlufs, dafs das Phloron nicht äthylirtes, sondern dimethylirtes Chinon sei.

Zimmtalkohol und Brom.

Zimmtalkohol vereinigt sich, nach Grimaux (1), direct mit 2 At. *Brom* und giebt damit eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 149° schmelzende Verbindung.

Anethol.

A. Ladenburg (2) berichtet über einige Derivate des *Anethols*, dessen Formel $\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{OCH_3}\\\mathrm{C_3H_5}\end{cases}$ Er früher (3) entwickelt hatte. Durch längeres Erhitzen von gereinigtem Anisöl mit frisch geschmolzenem Kalihydrat, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Uebersättigen der Lösung mit Säuren in der Kälte, wurde ein als *Anol* bezeichneter Körper in gelben Flocken erhalten, der aus heifsem Wasser umkrystallisirt weifse glänzende Blättchen bildete. Die Analyse ergab Zahlen, welche den von der Formel $\mathrm{C_9H_{10}O}$ verlangten sehr nahe sind. Es schmilzt bei 92°,5 und siedet gegen 250°. Es löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform, woraus es nicht mehr krystallinisch erhalten wird. Gegen Kali verhält es sich wie die Phenole im Allgemeinen.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid geht das Anethol in *Chloranethol* $\mathrm{C_{10}H_{11}ClO}$ über. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, die bei 257° unter theilweiser Zersetzung siedet. Spec. Gew. 1,115 bei 0°. Durch Erhitzen

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 275; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 124. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 371; Zeitschr. Chem. 1869, 575; Bull. soc. chim. [2] XIII, 271. — (3) Jahresber. f. 1866, 617.

Anethol. mit Kalihydrat geht es, indem HCl austritt, in ein Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O$ über, welches zwischen 240 und 242° siedet. Das Chloranethol wirkt erst bei 250° und unvollständig auf essigs. Silber ein; es wurde etwas Anissäure dabei erhalten.

In Aether gelöstes Anethol nimmt Brom ohne merkliche Entwickelung von Bromwasserstoff auf. Beim Verdunsten wurden hübsche Nadeln, die bei 75° schmolzen, erhalten, deren Bromgehalt auf die Formel $C_{10}H_{12}Br_2O$ schliefsen läfst.

Die Einwirkung von Natriumamalgam ergab kein bestimmtes Resultat.

Derivate des Thymols. A. Engelhardt und P. Latschinoff (1) haben verschiedene Derivate des Thymols beschrieben. *Methylthymol* $C_{10}H_{13}O(CH_3)$ erhält man durch Kochen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen Thymol und Kalihydrat mit überschüssigem Jodmethyl. Die Reaction verläuft glatt nach der Gleichung $C_{10}H_{13}O(H) + KHO + CH_3J = C_{10}H_{13}O(CH_3) + H_2O + KJ$. Es scheidet sich Jodkalium aus, während Methylthymol in Lösung bleibt, welches durch Wasser ausgefällt, mit Kalilauge behandelt und rectificirt wird. Es ist eine bei 205° siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. bei 18° = 0,941. *Aethylthymol* $C_{10}H_{13}O(C_2H_5)$, zuerst von Jungfleisch (2) durch Erhitzen des Thymolnatriums mit Jodäthyl erhalten, wurde von Engelhardt und Latschinoff analog dem bei Methylthymol beschriebenen Verfahren dargestellt. *Amylthymol* $C_{10}H_{13}O(C_5H_{11})$ wird eben so in analoger Weise erhalten und bildet sich auch beim Erhitzen von Thymol-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 43; Chem. Centr. 1869, 833; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 510; Bull. soc. chim. [2] XII, 148; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 12. — (2) Jahresber. f. 1865, 560.

Derivate des Thymols.

natrium mit Jodamyl. Es ist eine in Wasser unlösliche, bei 238 bis 243° unter theilweiser Zersetzung siedende ölartige Flüssigkeit. Engelhardt und Latschinoff haben auch versucht den alkoholischen Wasserstoff des Thymols durch zwei- und dreiatomige Radicale zu ersetzen. Erwärmt man 2 Mol. Thymol mit 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Chlorcumol $ϴ_{10}H_{12}Cl_2$ (durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cuminaldehyd erhalten), so scheidet sich Chlorkalium aus und die alkoholische Lösung, mit Wasser versetzt, liefert ein in Kalihydrat unlösliches Oel, welches nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist *Cumolthymol* $(ϴ_{10}H_{13}ϴ)_2(ϴ_{10}H_{12})$, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt. Schmelzpunkt 157°. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 3 Mol. Thymol mit 3 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Chloroform ($ϴHCl_3$) wird auch Chlorkalium gebildet. Aus der alkoholischen, von dem Chlorkalium abfiltrirten Lösung fällt durch Wasser ein braunes Oel nieder. Wenn man Benzotrichlorid $ϴ_7H_5Cl_3$ unter denselben Umständen mit Thymol und Kalihydrat zusammenbringt, so bemerkt man ganz analoge Erscheinungen. Das dabei durch Wasser ausgeschiedene braune Oel wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Benzoësäure und α-Thymolsulfosäure zerlegt. *Benzoylthymol* $ϴ_{10}H_{13}ϴ(ϴ_7H_5ϴ)$ bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure beim Erwärmen des Thymols mit Chlorbenzoyl ($ϴ_7H_5ϴ\,.\,Cl$). Nach der Behandlung des Rohproductes mit einer warmen Lösung von kohlens. Natron und kalter Kalilauge erhält man das Benzoylthymol als ein in der Kältemischung nicht erstarrendes, ohne Zersetzung destillirbares Oel. Beim längeren Aufbewahren erstarrt dieses zu einer krystallinischen Masse, welche schon bei der Wärme der Hand schmilzt. Es löst sich leicht in Aether. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Benzoylthymol in Benzoësäure und α-Thymolsulfosäure zerlegt. Wenn man Thymol mit Phosphoroxy-

Derivate des Thymols.

chlorid erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht *phosphors. Thymol* nach der Gleichung :

$$3(C_{10}H_{13}OH) + POCl_3 = (C_{10}H_{13}O)_3 . PO + 3 HCl.$$

Das bei dieser Reaction erhaltene Product wurde mit Kalilauge behandelt, in Aether aufgelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Verdampfen zurückgebliebene Oel bis 200° erhitzt, wobei ein bräunliches Oel erhalten wurde, welches nach längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dasselbe Product neben einer kleinen Menge einer über 230° siedenden Flüssigkeit bildet sich bei Anwendung von 4 Mol. Thymol auf 1 Mol. Phosphorchlorid. Das phosphors. Thymol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol scheidet es sich in großen durchscheinenden Prismen mit Fettglanz aus. Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in platten Nadeln und schmilzt bei 59°.

Thymolsulfosäuren.

A. Engelhardt und P. Latschinoff haben die Einwirkung der Schwefelsäure auf Thymol, welche früher Lallemand (1) schon studirte, von Neuem untersucht und dabei drei verschiedene Thymolsulfosäuren (α, β, γ) erhalten, ebenso eine Thymoldisulfosäure. Man erhält *α-Thymolsulfosäure* ganz rein, wenn man das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure SO_3HCl auf Thymol nach und nach einwirken läſst. Es entweicht Salzsäure und beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse von α-Thymolsulfosäure aus. α-Thymolsulfosäure ist weiter das Hauptproduct der Reaction der gewöhnlichen Schwefelsäure auf Thymol bei niedriger Temperatur. Man bringt 60 Grm. Thymol mit 40 Grm. gewöhnlicher Schwefelsäure zusammen und läſst es an einem warmen Orte (ungefähr 50°) stehen. Die nach einiger Zeit sich bildende krystallinische Masse wird

(1) Jahresber. f. 1856, 617.

Thymolsulfosäuren.

in Wasser aufgelöst, die Lösung von dem ausgeschiedenen unzersetzten Thymol abfiltrirt, mit Aether geschüttelt und mit kohlens. Baryt neutralisirt. Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich das Barytsalz der α-Thymolsulfosäure in schönen Krystallen ab. Aus den letzten Mutterlaugen scheiden sich neben den Krystallen des α-Salzes noch von diesen verschiedene, aus Blättchen bestehende Krystalle ab. Diese letzte Krystallisation nebst der Mutterlauge wurde in Kalisalz verwandelt, worauf beim Einengen der wässerigen Lösung eine Krystallisation der in Wasser schwer löslichen Blättchen des Kalisalzes der *β-Thymolsulfosäure* erhalten wurde. Die Mutterlauge wurde bis zur Trockene eingedampft und die trockene Masse in kochendem 90 procent. Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirte zuerst in Nadeln das in Alkohol schwer lösliche Kalisalz der *Thymoldisulfosäure* aus. Die Mutterlauge von diesen Nadeln lieferte beim Eindampfen das leicht lösliche Kalisalz der α-Thymolsulfosäure. Die Salze der β-Thymolsulfosäure und Thymoldisulfosäure wurden in kaum zur Analyse ausreichenden Mengen gefunden. Das *α-thymolsulfos. Kali* $Θ_{10}H_{12}(KSΘ_3)ΘH + 2^1/_2 H_2Θ$ ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in schönen durchsichtigen rhombischen Tafeln oder grofsen Prismen. Es löst sich auch leicht in kochendem 90 procent. Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in grofsen rhombischen Tafeln. Die Krystalle verwittern bald an der Luft. *α-Thymolsulfos. Baryt* $Θ_{10}H_{12}(BaSΘ_3)ΘH + 2 H_2Θ$ ist leicht löslich in kochendem Wasser. Er krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen durchsichtigen platten Prismen und zersetzt sich beim Erwärmen auf 100°. *α-Thymolsulfos. Blei* $Θ_{10}H_{12}(PbSΘ_3)ΘH + 2 H_2Θ$ ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in sternförmig vereinigten Nadeln. Es löst sich leicht in kochendem 90 procent. Alkohol; beim Erkalten gesteht die alkoholische Lösung zu einer Masse feiner seideglänzender Nadeln. Das Salz zersetzt sich bei 110°. *α-Thymolsulfos. Kupfer*

Thymolsulfosäuren.

scheidet sich aus alkoholischen Lösungen in undeutlichen Krystallkrusten aus. Die Salze der *α-Thymolsulfosäure* werden durch Eisenchlorid schön dunkelviolett gefärbt. *β-Thymolsulfos. Kali* $\text{Є}_{10}H_{12}(KS\Theta_3)\Theta H + H_2\Theta$ löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. Aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten in dünnen Blättchen. Das Salz zersetzt sich beim Erwärmen über 115°. Eine Lösung desselben färbt sich mit Eisenchlorid schön violettblau. *γ-Thymolsulfosäure* wurde neben *Thymoldisulfosäure* erhalten beim Behandeln von 20 Grm. Thymol mit 80 Grm. einer Mischung von gewöhnlicher, mit stark rauchender Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwickelte sich schweflige Säure. Die beiden entstehenden Säuren wurden mit kohlens. Baryt neutralisirt und nachdem eine erste Krystallisation des γ-thymolsulfos. Baryts entfernt war, der Rest in Kalisalze verwandelt, die Lösung derselben alsdann zur Trockene eingedampft und die trockene Masse in kochendem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln des thymoldisulfos. Kali's ab. Aus der Mutterlauge wurden beim Eindampfen körnige Massen des γ-thymolsulfos. Kali's erhalten. *γ-Thymolsulfos. Baryt* $\text{Є}_{10}H_{12}(BaS\Theta_3)\Theta H + 1^1/_2 H_2\Theta$ ist leichter löslich in Wasser als das entsprechende Salz der α-Thymolsulfosäure und krystallisirt daraus in büschelförmig vereinigten Nadeln. Es zersetzt sich nicht unter 120°. *γ-Thymolsulfos. Kali* $\text{Є}_{10}H_{12}(KS\Theta_3)\Theta H + H_2\Theta$ ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es schiefst aus letzterer Lösung in körnigen Massen an nnd zersetzt sich nicht bei 135°. *Thymoldisulfos. Kali* $\text{Є}_{10}H_{11}(KS\Theta_3)_2\Theta H + 1^1/_2 H_2\Theta$ ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem. Beim Erkalten einer kochenden alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen feinen glänzenden Nadeln, welche an der Luft sogleich in ein weifses Pulver zerfallen. Erwärmt man Thymol mit Schwefelsäure auf 240°, so bildet sich unter Entwickelung von schwefliger Säure

Thymolsulfosäuren.

eine leicht lösliche Sulfosäure, deren Barytsalz unkrystallisirbar und in Wasser sehr leicht löslich ist. Dasselbe wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als amorpher Niederschlag ausgefällt (welcher 34,31 pC. Baryum, 21,70 pC. Kohlenstoff und 2,24 pC. Wasserstoff enthält). Lallemand hat bei derselben Reaction ein lösliches Barytsalz erhalten, dessen Lösung beim Eindampfen zu einer gummiartigen Masse erstarrt. Er giebt demselben bei 120° getrocknet die Formel $C_{10}H_{11}(BaSO_3)OH$. — Erwärmt man *Methylthymol* mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Entwickelung der schwefligen Säure, löst die erhaltene dicke Flüssigkeit mit Wasser auf und neutralisirt mit kohlens. Baryt, so scheiden sich beim Eindampfen der Lösung kleine warzenförmige Krystalle des methylthymolsulfos. Baryts ab. Die von diesem Salze abfiltrirte Mutterlauge enthält noch ein anderes Salz, welches selbst beim Eindampfen der Lösung bis zur Syrupdicke nicht krystallisirt. Methylthymolsulfos. Baryt $C_{10}H_{12}(BaSO_3)O(CH_3) + 1^1/_2 H_2O$ ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser, etwas schwerer in kaltem. — *Aethylthymol* löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure unter Bildung von *Aethylthymolsulfosäure* auf. Erwärmt man auf dem Wasserbade eine alkoholische Lösung von 1 Mol. α-thymolsulfos. Kali und 1 Mol. Kalihydrat mit überschüssigem Jodäthyl, so scheidet sich Jodkalium aus und man erhält das α-äthylthymolsulfos. Kali nach der Gleichung :

$$C_{10}H_{12}(KSO_3)OH + KHO + C_2H_5J = C_{10}H_{12}(KSO_3)O(C_2H_5) + H_2O + KJ.$$

Nach längerem Erwärmen des Gemisches wurde die Lösung bis zur Trockene eingedampft und die trockene Masse aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche *α-äthylthymolsulfos. Kali* $C_{10}H_{12}(KSO_3)O(C_2H_5)$ in schönen dünnen Tafeln aus. Es zersetzt sich nicht bei 140°. *α-Aethylthymolsulfos. Baryt* $C_{10}H_{12}(BaSO_3)O(C_2H_5) + 1^1/_2 H_2O$ fällt beim Zusammenbringen einer Lösung des

Thymolsulfosäuren.

Kalisalzes mit Chlorbaryum nieder. Er ist leichter löslich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in schönen dünnen Blättchen. Beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit essigs. Bleioxyd scheidet sich das Bleisalz der Sulfosäure als krystallinischer Niederschlag ab, der, in heifsem Wasser gelöst, beim Erkalten in schönen platten Nadeln auskrystallisirt. Das Magnesiasalz wird in analoger Weise als krystallinischer Niederschlag erhalten, der in heifsem Wasser löslich ist und beim Erkalten in Blättchen auskrystallisirt. Beim Erwärmen von Aethylthymol mit gewöhnlicher Schwefelsäure bildete sich ein Product, welches mit kchlens. Baryt neutralisirt zwei Barytsalze liefert; das eine in kaltem Wasser schwer lösliche schied sich beim Eindampfen zuerst ab und krystallisirte beim Erkalten der kochenden Lösung in dünnen Tafeln, dem α-äthylthymolsulfos. Baryt sehr ähnlich. Das leicht lösliche Salz wurde nicht näher untersucht, eine Barytbestimmung zeigte aber, dafs dieses Salz nicht isomer dem schwer löslichen ist. *γ-Aethylthymolsulfos. Kali* wird in analoger Weise erhalten wie bei dem α-äthylthymolsulfos. Kali angegeben ist. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten der letzteren Lösung in platten Nadeln. Es ist sehr ähnlich dem α-äthylthymolsulfos. Kali und hat dieselbe Zusammensetzung $\text{G}_{10}H_{12}(KS\Theta_3)\Theta(\text{G}_2H_5)$. Chlorbaryum bringt in einer Lösung dieses Salzes einen weifsen krystallinischen Niederschlag des Barytsalzes $\text{G}_{10}H_{12}(BaS\Theta_3)\Theta(\text{G}_2H_5) + 1^1/_2H_2\Theta$ hervor. Derselbe löst sich in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln aus. Essigs. Bleioxyd erzeugt in einer Lösung des Kalisalzes einen weifsen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten der Lösung in schönen Nadeln anschiefst. Alle Salze der γ-Aethylthymolsulfosäure sind den entsprechenden Salzen der α-Aethylthymolsulfosäure sehr ähnlich. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des thymoldisulfos.

Thymolsulfosäuren.

Kali's mit Kalihydrat und Jodäthyl wird kein äthylthymoldisulfos. Kali gebildet. — *α-Amylthymolsulfos. Kali* $C_{10}H_{12}(KSO_3)O(C_5H_{11})$, ganz in der nämlichen Weise dargestellt, wie *α*-äthylthymolsulfos. Kali, ist schwer löslich in kaltem Wasser und löst sich leichter in kochendem. Beim Erkalten einer kochenden wässerigen Lösung scheiden sich feine Nadeln aus. *α-Amylthymolsulfos. Baryt* $C_{10}H_{12}(BaSO_3)O(C_5H_{11}) + 1^1/_2 H_2O$ fällt als weifser Niederschlag bei Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des vorhergehenden Salzes nieder. Er löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in platten Nadeln. Essigs. Bleioxyd bringt in einer Lösung des Kalisalzes einen weifsen Niederschlag des Bleisalzes hervor. Der Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und beim Erkalten krystallisirt das Bleisalz in glänzenden Blättchen aus. Chlormagnesium liefert in gleicher Weise einen weifsen Niederschlag. Dieser löst sich in kochendem Wasser und beim Erkalten krystallisirt das Magnesiumsalz in glänzenden Blättchen aus. Wird Amylthymol mit Schwefelsäure erwärmt, so entsteht ein Product, welches mit kohlens. Baryt neutralisirt beim Eindampfen Krystalle eines schwer löslichen Barytsalzes $C_{10}H_{12}(BaSO_3)O(C_5H_{11}) + 1^1/_2 H_2O$ liefert, welches nicht von dem *α*-amylthymolsulfos. Baryt zu unterscheiden ist. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge liefert noch ein leicht lösliches, schlecht krystallisirendes Salz, das (nach einer Barytbestimmung) dieselbe Zusammensetzung wie das schwer lösliche Salz besitzt. *α-Benzoylthymolsulfos. Kali* $C_{10}H_{12}(KSO_3)O(C_7H_5O) + 2 H_2O$ erhält man beim Erhitzen des *α*-thymolsulfos. Kali's (trocken) mit einem Ueberschufs von Benzoylchlorid auf 125°, nach der Gleichung :

$$C_{10}H_{12}(KSO_3)OH + C_7H_5OCl = C_{10}H_{12}(KSO_3)O(C_7H_5O) + HCl.$$

Unter Entwickelung von Salzsäure bildet sich dabei eine trockene weifse Masse, die nach der Behandlung mit

Thymolsulfosäuren. Aether in kochendem Wasser aufgelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich das obige Salz in schönen glänzenden platten Nadeln aus. Die wässerige Lösung des Kalisalzes wird gefällt durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlormagnesium, essigs. Bleioxyd, salpeters. Silberoxyd. *α-Benzoylthymolsulfos. Baryt* $\text{Є}_{10}H_{12}(BaSΘ_3)Θ(Є_7H_5Θ) + 2^1/_2 H_2Θ$ krystallisirt beim Erkalten einer kochenden wässerigen Lösung in platten Nadeln. Das *Kalksalz* $\text{Є}_{10}H_{12}(CaSΘ_3)Θ(Є_7H_5Θ) + 2 H_2O$ krystallisirt aus einer kochenden wässerigen Lösung in kleinen Tafeln. Das *Bleisalz* $\text{Є}_{10}H_{12}(PbSΘ_3)Θ(Є_7H_5Θ) + 2^1/_2 H_2Θ$ krystallisirt unter diesen Umständen in platten Nadeln aus. Das *Magnesiasalz* ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Das *Silbersalz* krystallisirt beim Erkalten einer kochenden wässerigen Lösung in glänzenden Nadeln aus. Beim Erkitzen des trockenen γ-thymolsulfos. Kali's mit Chlorbenzoyl entwickelt sich Salzsäure und man erhält *γ-benzoylthymolsulfos. Kali* $\text{Є}_{10}H_{12}(KSΘ_3)Θ(Є_7H_5Θ) + 3 H_2Θ$, welches schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich ist und in den, dem α-benzoylthymolsulfos. Kali sehr ähnlichen, platten Nadeln krystallisirt.

Cymol und Thymol. H. Müller (1) fand, dafs das Oel aus *Ptychotis Ajowan* mit Thymianöl bis auf den Geruch identisch ist. Beide bestehen aus Thymen, Cymol und Thymol. Thymol und Cymol sind in beiden identisch. Die Angabe, dafs das Ptychotis-Thymol in Alkalien unlöslich sei, ist unrichtig, denn Müller hat auf diese Weise das Thymol aus dem rohen Ptychotisöl abgeschieden. Reines Cymol verbindet sich, entgegen den Angaben, mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure bei einer Temperatur von 90 bis 100° sehr leicht. Beim vorsichtigen Erhitzen des cymolschwefels.
Cymophenol. Natrons mit caustischem Natron bildet sich *Cymophenol,*

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 130; Zeitschr. Chem. 1869, 284; Bull. soc. chim. [2] XII, 315; Chem. Centr. 1869, 581.

ein dickes Oel, von aromatischem, an Juchtenleder erinnerndem Geruch, welches auf Wasser schwimmt und im Uebrigen die Eigenschaften der Phenole besitzt. In der nämlichen Weise hat Müller auch das *Cumophenol* aus Cuminum-Cumol dargestellt, welches dem Cymophenol sehr ähnlich ist.

Cumophenol.

Naphtalinderivate.

L. Darmstädter und H. Wichelhaus (1) haben Abkömmlinge des Naphtalins beschrieben, welche theils direct von dem Naphtol sich ableiten und aus dem letzteren dargestellt wurden, ferner ebenso solche Abkömmlinge, die durch Veränderung zweier Wasserstoffatome im Naphtalin entstanden sind. Zur Darstellung dieser letzteren haben wesentlich Monobromsulfosäuren des Naphtalins, nach verschiedenen Methoden dargestellt, sowie in einzelnen Fällen Bisulfosäure gedient. *Binitronaphtol* $G_{10}H_5(N\Theta_2)_2 . \Theta H$ entsteht, wenn eine Lösung der *α-Naphtolsulfosäure* in Salpetersäure eingetragen wird, wobei man durch gelindes Erwärmen den Procefs zweckmäfsig beschleunigt und das Product compacter erhält. Es bildet schwefelgelbe glänzende Krystalle, schmilzt bei 138° und ist identisch mit dem früher von Martius (2) aus Naphtylamin erhaltenen Product. Die Analyse des Kalksalzes $(G_{10}H_5(N\Theta_2)_2\Theta)_2Ga + 6H_2\Theta$ bestätigte die von Martius gegebene Formel. Naphtol läfst bei diesem Processe nur zwei Nitrogruppen eintreten, während das Phenol bei derselben Reaction nur Pikrinsäure liefert. *β-Naphtolsulfosäure* scheint diese Umwandlung nicht einzugehen, welche Unfähigkeit sich bei der Behandlung des *β-Naphtols* mit chlors. Kali und Salzsäure in ähnlicher Weise wiederfindet. Aus *α-Naphtol* erhält man bei dieser Behandlung gelbe Krystalle von *Bichlornaphtochinon* [nach Gräbe (3)].

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 298; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 274; 1869, 356; Zeitschr. Chem. 1869, 253, 570; Chem. Centr. 1869, 1028, 1030; Bull. soc. chim. [2] XII, 312. — (2) Jahresber. f. 1867, 720. — (3) Jahresber. f. 1868, 472.

Naphtalinderivate.

Bei der Darstellung des *Dinitronaphtalins* nach der Troost'schen (1) Methode entstehen stets isomere Producte. Eine neue Modification des Dinitronaphtalins wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform aus dem Alkoholauszug des Rohproductes gewonnen. Das so dargestellte *Dinitronaphtalin* bildet grofse rhombische Tafeln von glänzend gelber Farbe, mit den Flächen $\infty P; \infty \breve{P} \infty; 0P$ und den Prismenwinkeln 137° und 43°, die eine eigenthümliche Streifung, den Prismenflächen parallel gehend, zeigen. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, Benzol, sehr wenig löslich in heifsem Aether und Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich in heifsem Alkohol und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170°, sein Erstarrungspunkt bei 157 bis 156°. Es hat ähnliche Eigenschaften wie die bereits bekannte Modification; es verpufft beim Erhitzen unter Verkohlung der ganzen Masse und löst sich in alkoholischem Kali mit rother Farbe.

Darmstädter und Wichelhaus beschreiben ferner die nach der Methode von Otto und Möries (2), sowie schon von Laurent (3) dargestellte *Monobromnaphtalinsulfosäure*, als eine in breiten platten Nadeln krystallisirende Verbindung, sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich. Schmelzpunkt beobachtet 138 bis 139°. Durch Einwirkung von Brom auf *α-Naphtalinsulfosäure* erhält man zwei Modificationen von *Bibromnaphtalin*, welche sich als Krystallkuchen abscheiden, während *Brom-α-Naphtalinsulfosäure* in Lösung bleibt. Die *Bibromide* sind nicht identisch mit den von Glaser (4) beschriebenen. Sie lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen. Das in *Alkohol* schwer lösliche hat den Schmelzpunkt 126 bis 127°. Aus der Mutterlauge erhält man schön glänzende farblose Nadeln, deren

(1) Jahresber. f. 1861, 644. — (2) Jahresber. f. 1867, 718. — (3) Jahresber. f. 1849, 441. — (4) Jahresber. f. 1865, 562.

Naphtalinderivate.

Schmelzpunkt bei 76 bis 77° beobachtet wurde. Sie destilliren unzersetzt bei einer Temperatur, welche mit dem Quecksilberthermometer nicht meſsbar ist. Die *gebromte α-Naphtalinsulfosäure* stellt einen stets dunkel gefärbten Syrup dar, der nur sehr allmälig unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt und dann den Schmelzpunkt 104° zeigt. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Ihr *Kalisalz* ist in heiſsem Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet schwach gelb gefärbte, sternförmig gruppirte Spieſse und enthält kein Krystallwasser. Das *Blei-* und *Barytsalz* sind schwer lösliche, schwach gelb gefärbte Niederschläge. Die *gebromte β-Naphtalinsulfosäure* entsteht weit leichter als die α-Verbindung, in Folge der gröſseren Beständigkeit der Sulfogruppe der β-Naphtalinsulfosäure. Sie ist eine mikroscopisch krystallinische Masse, die bei 62° schmilzt, von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen wird und sich namentlich durch ihre Löslichkeit in Aether, welche sogar zum Entziehen aus wässeriger Lösung benutzt werden kann, von der α-Modification unterscheidet. Das Baryt-, Kalk- und Bleisalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Darmstädter und Wichelhaus haben das *Naphtobioxyl* $Ɵ_{10}H_6(ƟH)_2$ wie Dusart (1) aus Bisulfonaphtalinsäure dargestellt und beschreiben es als einen in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Körper, der durch das Licht verändert wird. Die Lösungen fluoresciren und zeigen dabei die Farben Blaugrün bis Braun.

Darmstädter und Wichelhaus beschreiben das *Bicyannaphtalin* (vgl. dies. Ber. S. 483) aus *gebromter α-Naphtalinsulfosäure*, durch Destillation mit Cyankalium dargestellt, als eine in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln krystallirende Substanz, die leicht löslich ist in Alkohol

(1) Jahresber. f. 1867, 719.

Naphtalinderivate.

und den Schmelzpunkt 236° hat, während das aus gebromter β-Säure erhaltene Product schon bei 170° schmilzt, ebenfalls leicht löslich ist in Alkohol und kleine Nadeln bildet. Das *Bicyannaphtalin* aus Bisulfosäure unterscheidet sich wesentlich von den beiden obigen. Die im äufseren Ansehen sehr ähnlichen gelben Nadeln schmelzen bei 262° und sind schwer löslich in Alkohol. Als viertes Isomeres reiht sich hieran das *Bicyannaphtalin* aus *Monobromnaphtalinsulfosäure*, welches dünne, lange, schwach gelb gefärbte Nadeln bildet, die schwer löslich sind in Aether und Alkohol und den Schmelzpunkt 204° zeigen. Die Lösungen der Cyanüre fluoresciren sämmtlich gelb-grün. Aus dem zuletzt erwähnten wurde die *Bicarbonaphtalinsäure* $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ durch Kochen mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure dargestellt. Sie bildet in reinem Zustande nur unter dem Mikroscope erkennbare, kaum gefärbte Nadeln und schmilzt nicht bei Temperaturen bis zu 240°. Selbst in kochendem Wasser ist sie kaum löslich, leichter in Weingeist. Das *Barytsalz* $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{COO}{COO}\}Ba + 2H_2O$ bildet kleine körnige Krystalle, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Die Lösung desselben wird durch Eisenchlorid als hellgelbes, in heifsem Wasser kaum lösliches Eisensalz ausgefällt. Das in gleicher Weise ausgeschiedene Kupfersalz besteht aus Aggregaten von grünen Nadeln; das Blei- und das Silbersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Dinitronaphtalin.

A. de Aguiar (1) bestätigt die Resultate von Darmstädter und Wichelhaus über die Existenz der beiden isomeren Dinitronaphtaline. Den Schmelzpunkt der neuen Modification fand Er bei 167°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhielt er ein von dem früher untersuchten Trinitronaphtalin (2) verschiedenes Product.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 220; Chem. Centr. 1869, 1029. — (2) Jahresber. f. 1865, 564.

Constitution der Naphtalinderivate.

H. Wichelhaus (1) stellt auf Grund der Arbeiten von L. Schaeffer, sowie der gemeinsam mit Darmstaedter veröffentlichten Arbeiten für die Naphtalinderivate Structurformeln auf.

Giebt man dem Benzol die Structurformel:

$$\begin{array}{ccccc} CH & - & CH & - & CH \\ \| & & | & & \| \\ CH & - & CH & - & CH \end{array}$$

und dem entsprechend dem Naphtalin die Structurformel:

$$\begin{array}{ccccccccc} CH & - & CH & - & C & - & CH & - & CH \\ \| & & | & & \| & & | & & \| \\ CH & - & CH & - & C & - & CH & - & CH \end{array}$$

so haben in letzterem nur die vier äufsersten Gruppen CH eine analoge Stellung wie in dem Benzol; jede derselben ist nach der einen Seite hin mit *einer* Affinität, nach der anderen Seite hin mit *zwei* Affinitäten an die nächst liegende Gruppe CH gekettet. Die Wasserstoffatome dieser vier äufsersten Gruppen CH werden sich den Benzolwasserstoffen ähnlich verhalten, diejenigen der vier inneren Gruppen CH werden davon verschieden sein. Die Umwandlungen des *α-Naphtols* vollziehen sich leicht und glatt, während der isomere Körper fast durchgängig Schwierigkeiten macht, ja einige characteristische Veränderungen überhaupt nicht eingeht. Diefs gilt namentlich in Betreff der Ueberführung in Binitronaphtol, Bichlornaphtochinon und ein der Rosolsäure entsprechendes Product, vielleicht auch in Carbonaphtolsäure. Mit Rücksicht darauf, dafs diese Verwandlungen des Naphtols nur Wiederholungen der dem Phenol eigenthümlichen Reactionen sind, kann man hieraus ableiten, dafs sich *α-Naphtol* wie *Phenol* verhält, *β-Naphtol* dagegen nicht. *α-Naphtol* erhält demgemäfs die Structurformel:

$$\begin{array}{ccccccccc} CH & - & CH & - & C & - & CH & - & COH \\ \| & & | & & \| & & | & & \| \\ CH & - & CH & - & C & - & CH & - & CH \end{array}$$

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 311.

und *β-Naphtol* :

$$\begin{array}{ccccccccc} \Theta H & - & \Theta H & - & \Theta & - & \Theta H & - & \Theta H \\ \| & & | & & \| & & | & & \| \\ \Theta H & - & \Theta H & - & \Theta & - & \Theta & - & \Theta H \\ & & & & & & | & & \\ & & & & & & \Theta H. & & \end{array}$$

Naphtalinsulfosäure.

B. Maikopar (1) untersuchte einige Derivate der beiden isomeren *Naphtalinsulfosäuren. Das Chlorid der α-Naphtalinsulfosäure* (2) $\Theta_{10}H_7S\Theta_2Cl$ wurde erhalten durch Vermischen des Kalisalzes mit Phosphorchlorid, Erwärmen auf dem Wasserbad und darauf folgende Behandlung mit Wasser. Es krystallisirt in glänzenden, bei 66° schmelzenden Blättchen, die in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich sind. Durch Erwärmen mit starkem wässerigem Ammoniak schmilzt es erst und verwandelt sich schnell in eine feste Masse des *Amids* $\Theta_{10}H_7S\Theta_2 . NH_2$. Es schmilzt bei 150°, ist leicht löslich in Weingeist, löslich in Wasser. Das Chlorid wurde durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in das *Mercaptan* $\Theta_{10}H_8S$ verwandelt, das bei der Destillation mit Wasser ölartig übergeht. Es ist identisch mit dem früher von A. Schertel (3) untersuchten Naphtylsulfhydrat.

Die aus *β-Naphtalinsulfosäure* dargestellten isomeren Producte zeigten folgende Eigenschaften. *β-Chlorid* krystallisirt in bei 76° schmelzenden Blättchen, die in Aether schwerer löslich sind als das α-Chlorid. *β-Amid*, schwer löslich in Wasser und Aether, krystallisirt aus kochendem Weingeist in feinen Blättchen. *β-Mercaptan* destillirt nicht mit den Wasserdämpfen über, und wird durch Ausziehen mit Aether in kleinen glänzenden, bei 136° schmelzenden Blättchen erhalten. Die durch Kochen mit Quecksilberoxyd erhaltene Quecksilberverbindung fällt beim Erkalten in

(1) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 221; Zeitschr. Chem. 1869, 710; Chem. Centr. 1869, 1033; Bull. soc. chim. [2] XIII, 366. — (2) Vgl. Kimberly, Jahresber. f. 1860, 417. — (3) Jahresber. f. 1864, 533.

silberglänzenden Blättchen nieder. Die Bleiverbindung scheidet sich, auf Zusatz von Bleizucker, nach einiger Zeit als hellgelber Niederschlag ab.

β-Cyan- und Carboxylnaphtalin.

Durch Destillation von gleichen Theilen Cyankalium mit dem Kalisalz der β-Naphtalinsulfosäure erhielten V. Merz und H. Mülhäuser (1) *β-Cyannaphtalin*. Dieses schmilzt bei 66°,5 zur farblosen oder kaum gelblichen Flüssigkeit, giebt beim Erkalten unter Anhäufung krystallinischer Warzen eine stearinartige, harte, klingende Masse, welche sich stark contrahirt, unter Krachen reifst und durchaus kein fettiges Anfühlen zeigt; es versiedet völlig constant bei 304 bis 305° (corr.), riecht nur schwach und schmeckt erst nach einiger Zeit brennend aromatisch. Von Wasser wird β-Cyannaphtalin kaum, von Weingeist und Aether leicht, von heifsem Ligroïn ziemlich leicht gelöst. Durch alkoholische heifse Kalilauge geht das β-Cyannaphtalin leicht in *Carboxylnaphtalin* über; wie beim α-Cyanür läfst sich übrigens auch hier eine intermediäre Verbindung festhalten, offenbar $N\left\{\begin{matrix}C_{11}H_7O \\ H_2\end{matrix}\right.$, welche nicht näher untersucht wurde. Von Säuren wird auch das β-Cyannaphtalin träge, aber glatt, zerlegt in Carboxylnaphtalin; so durch sechsstündiges Erhitzen mit mäfsig verdünnter Salzsäure auf 160 bis 180°, nach der Gleichung :

$$C_{10}H_7CN + 2 H_2O + HCl = C_{10}H_7CO_2H + NH_4Cl.$$

Die *β-Naphtoësäure* (Carboxylnaphtalin) krystallisirt aus heifsem Wasser in langen weifsen, aus Ligroïn in breiteren seideglänzenden Nadeln. Sie löst sich auch in den heifsen Flüssigkeiten nur wenig, spurweise in den kalten, leicht in Alkohol und Aether, ist geruch- und geschmacklos, liefert jedoch, wenn erhitzt, scharfe, Husten erregende Dämpfe, sublimirt zu weifsen glänzenden, oft

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 70; Bull. soc. chim. [2] XII, 316; Chem. Centr. 1869, 314.

β-Cyan- und Carboxylnaphtalin.

zolllangen Nadeln. Schmelzpunkt 184° (corr.). Sie destillirt oberhalb 300°. Wird β-Carboxylnaphtalin mit überschüssigem Barythydrat destillirt, so zerfällt es wie die α-Säure in Kohlensäure und Naphtalin (Schmelzpunkt 79 bis 80°). Die β-Naphtoate sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, nur wenig löslich. Wie bei den Sulfonaphtalaten scheint auch hier die geringere Löslichkeit durchgängig den Salzen der β-Reihe zuzukommen. *Silber-β-Naphtoat* fällt aus der Lösung eines Alkalisalzes der Naphtoësäure auf Zusatz von Silbersolution in weißen krystallinischen Flocken nieder, welche sich auch in kochendem Wasser nur wenig lösen und beim Erkalten in moosartigen Formen anschießen. Salpetersäure trübt die kalte Lösung und fällt allmälig einige Flocken von β-Carboxylsäure. *Calcium-β-Naphtoat* $(C_{10}H_7CO_2)_2Ca + 3H_2O$ fällt bei der Umsetzung des Natronsalzes mit Chlorbaryum in weißen Flocken, aus verdünnter Lösung wird es in deutlichen kleinen Nadeln erhalten. Es ist in vielem siedendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in Büscheln seideglänzender langer Nadeln, löst sich in 1800 Th. Wasser von 15°. Lösungen des α-Salzes, welches schon in 93 Th. Wasser bei 15° löslich ist, werden durch Alkalisalze der β-Naphtoësäure allmälig krystallinisch gefällt. Das *Barytsalz* der *Naphtoësäure* $(C_{10}H_7CO_2)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt aus heißem Wasser in weißen Nadeln und löst sich in 1400 Th. Wasser von 15°. Quecksilberoxyd-, Blei-, Zink- und Eisenoxydulsalze werden durch die Alkaliverbindungen der *beiden* Naphtoësäuren weiß, Kupferoxydsalze grünlich, Eisenoxydsalze fleischfarben gefällt. Die Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze der β-Naphtoësäure sind merklich heller, wie bei der α-Säure. Bezüglich der Beobachtungen der Verfasser über das α-Cyannaphtalin müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Dicyannaphtalin.

Entsprechend den Monosulfosäuren der aromatischen Reihe (1) geben die Alkalisalze der Disulfosäuren mit Cyan-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 642.

kalium destillirt Cyanverbindungen. A. Baltzer und V. Merz (1) erhielten so bei Anwendung von Dikalium-disulfonaphtalat zwei isomere Dicyannaphtaline. Das eine hat den constanten Schmelzpunkt von 181° und wird durch heifse Kalilauge, eben so durch wässerige Salzsäure bei 190 bis 200° glatt zerlegt, unter Bildung einer nicht weiter untersuchten Carboxylsäure, welche aus der sauren, hoch erhitzten Lösung in deutlichen spiefsigen Krystallen, aus siedendem Wasser dagegen blofs in äufserst feinen, schön weifsen Nadeln krystallisirt. Das andere Dicyannaphtalin wird nur von viel siedendem Alkohol gelöst und schiefst beim Erkalten in farblosen, ziemlich langen Nadeln an. Schmelzpunkt 260°. Es ist jedenfalls identisch mit der von Darmstaedter und Wichelhaus ebenfalls aus Naphtalindisulfosäure erhaltenen Verbindung (vgl. diesen Bericht, S. 477).

Dicyannaphtalin.

A. Faust und E. Saame (2) haben eine theilweise Wiederholung der Arbeiten Laurent's über die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins ausgeführt. Sie leiteten in raschem Strome trockenes Chlorgas durch reines geschmolzenes Naphtalin und erhielten als Additionsproducte : *Naphtalintetrachlorid* $G_{10}H_8Cl_4$; es krystallisirt aus Chloroform in grofsen Rhomboëdern, schmilzt bei 182° und zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *α-Dichlornaphtalin*. *Monochlornaphtalintetrachlorid* $G_{10}H_7Cl, Cl_4$ krystallisirt aus Chloroform in klinorhombischen Prismen, deren brachydiagonale Säulenkanten abgestumpft und deren Endflächen sehr stark geneigt sind, schmilzt bei 128 bis 130°, zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *Trichlornaphtalin*. *Dichlornaphtalintetrachlorid* krystallisirt aus Chloroform in vierseitigen klinorhombischen Prismen, die bei 172° schmelzen. Alkoholische Kalilauge verwan-

Naphtalinderivate.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 614; Chem. Centr. 1869, 1032. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 705; Chem. Centr. 1869, 1025.

Naphtalinderivate.

delt es in *α-Tetrachlornaphtalin.* Beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt es sich in Dichlorphtalsäure. Beschriebene Additionsproducte sind sämmtlich fast geruchlos, sie lösen sich schwer in Alkohol, etwas leichter in Ligroïn und Aether, am leichtesten in Chloroform. Die alkoholische Lösung scheidet mit Salpetersäure und salpeters. Silberoxyd versetzt beim Kochen Chlorsilber aus. *Substitutionsproducte : Monochlornaphtalin* ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Oel, welches bei 250 bis 252° siedet. Es riecht stark naphtalinartig und bleibt am Licht unverändert. *Monochlordinitronaphtalin* entsteht beim Eintragen von Monochlornaphtalin in rothe Salpetersäure. Es bildet hellgelbe weiche Nadeln, die sich in der Hand zusammenballen und bei 104 bis 106° schmelzen. *α-Dichlornaphtalin* siedet bei 280 bis 282° und erstarrt nach dem Erkalten in einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die bei 35 bis 36° schmilzt. *α-Tetrachlortribromdinaphtalin* $C_{20}H_9Cl_4Br_3$ krystallisirt aus Aether-Alkohol in weifsen, weichen und langen Nadeln, die bei 74 bis 76° schmelzen. *β-Dichlornaphtalin* $C_{10}H_6Cl_2$ bildet spröde, glänzende, farblose Prismen, die ebenfalls bei 281 bis 282° sieden und bei 68° schmelzen. *β-Tetrachlortribromdinaphtalin* schmilzt bei 71 bis 73° und ist im Aeufseren von seinen Isomeren nicht zu unterscheiden. *Trichlornaphtalin* krystallisirt aus Aether-Alkohol in spröden Prismen, die bei 81° schmelzen. *Heptachlordinaphtalin* krystallisirt aus Aether-Alkohol in sehr langen, gelblichen, wachsweichen Nadeln, die bei 106° schmelzen. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden sie farblos und krystallisiren dann aus Aether-Alkohol in derben sechsseitigen Säulen, deren Schmelzpunkt auf 100 bis 102° heruntergegangen, deren Zusammensetzung aber unverändert geblieben ist. Heptachlordinitrodinaphtalin krystallisirt aus Alkohol in gelblichen weichen Nadeln, die bei 104 bis 106° schmelzen. *α-Tetrachlornaphtalin* krystallisirt aus Ligroïn und Aether in weichen weifsen Nadeln, die bei 130° schmelzen. *β-Tetrachlornaphtalin* ist

Naphtalinderivate.

das Endproduct der Einwirkung von Chlorgas auf erhitzte Chlornaphtaline. Aus Alkohol öfter umkrystallisirt weifse, weiche Nadeln, die bei 156 bis 158° schmelzen. Die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins lösen sich sämmtlich leicht in Aether, Ligroïn und Chloroform, schwerer in Alkohol; sie besitzen einen naphtalinartigen Geruch, der im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Chlorgehalte steht und bei den Tetrachlornaphtalinen fast verschwunden ist. Ihre Nitroproducte sind meistens gelbe, weiche, schwer zu reinigende Massen, die sich beim Erwärmen mit Soda- oder Ammoniaklösung theilweise in einen braunrothen Farbstoff zersetzen.

Naphtolderivate.

L. Schaeffer (1) stellte die beiden Naphtalinsulfosäuren nochmals nach der von Merz (2) angegebenen Methode dar und trennte die Bleisalze durch Alkohol. Nach der Angabe von Eller (3) schmolz Er jedes derselben mit einem Ueberschufs von Aetzkali und schied die Naphtole ab. Das Naphtol aus dem α-naphtalinsulfos. Blei destillirt mit Wasserdämpfen leicht über, das aus dem β-Salz nur sehr unvollständig. *α-Naphtol* bildet weifse, stark seideglänzende Nadeln (monoklinisch), die schwach phenolartig riechen und brennend schmecken. Es brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, in heifsem Wasser in geringer Menge. Schmelzpunkt beobachtet 94°. (Eller 92°, Griefs 91°). Siedepunkt 278 bis 280°. Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässerige Lösung von α-Naphtol und dann in Salzsäure, so färbt er sich in directem Sonnenlicht bald, in zerstreutem erst nach längerer Zeit grün, zuletzt rothbraun. Chlorkalk bewirkt in der wässerigen

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 90; Ann. Chem. Pharm. CLII, 279; Bull. soc. chim. [2] XII, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 395; Chem. Centr. 1869, 278. — (2) Jahresber. f. 1867, 622. — (3) Jahresber. f. 1867, 572.

Naphtol-derivate.

Lösung eine tief dunkelviolette Färbung, unter Abscheidung gleichgefärbter Flocken. Beim Erwärmen wird die Masse braun und bei Zusatz von Ammoniak wieder farblos. Eisenchlorid erzeugt eine weifse milchige Trübung, die alsbald durch Roth in Violett übergeht, unter Abscheidung violetter Flocken. *β-Naphtol* bildet kleine, weifse, starkglänzende rhombische Krystallblättchen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer in siedendem Wasser. Es schmilzt bei 122° und destillirt unzersetzt bei 285 bis 290°. Gelinde erwärmt sublimirt es ohne zu schmelzen in feinen weifsen Krystallblättchen. (Maikopar (1), welcher, unbekannt mit Schaeffer's Untersuchung, die beiden Naphtole darstellte, bestätigt im *Allgemeinen* die Resultate des Letzteren.) Die Färbung des Fichtenspahns erfolgt unter den angegebenen Bedingungen mit β-Naphtol rascher. Chlorkalk färbt die wässerige Lösung erst gelb, dann entfärbt es und fügt man Ammoniak hinzu, so scheiden sich beim Erwärmen gelbe Flocken ab. Eisenchlorid bewirkt zuerst eine schwach grüne Färbung, dann Abscheidung weifser Flocken.— Läfst man α-Naphtol mit der äquivalenten Menge Kalihydrat und einem Ueberschufs von Jodäthyl in alkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler digeriren, so bemerkt man bald Abscheidung von Jodkalium. Nach Beendigung der Reaction wurde das abgeschiedene Jodkalium entfernt, der Alkohol verjagt und die zurückbleibende ölartige Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt. Der so erhaltene *α-Naphtoläther* ist eine fast farblose, ölige, eigenthümlich riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die bei 272° (corrig. 280,7°) ohne Zersetzung siedet und bei — 5° noch nicht fest wird. In Alkohol, Chloroform und Aether ist er leicht, in Wasser nicht löslich. *β-Naphtoläther* ist eine feste, farblose, krystallinische, sehr angenehm ananasartig riechende Masse, die in Alkohol,

(1) Vgl. diesen Bericht S. 489.

Naphtol-derivate.

Aether und Chloroform leicht löslich ist, in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 33°. Behandelt man die Naphtole am aufsteigenden Kühler mit Acetylchlorid im Ueberschuſs, so entstehen die Naphtolacetyläther. *α - Naphtolacetyläther* $G_{10}H_7\Theta . G_2H_3\Theta$ wird aus dem nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chloracetyls gebliebenen öligen Rückstand mit Alkohol aufgenommen, bei sehr gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser gewaschen und über Aetzkali im Vacuum getrocknet. Es ist eine klare, gelblich gefärbte, mit der Zeit dunkler werdende, fast geruchlose, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Destillation mit Wasserdämpfen erfolgt eine vollständige, durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heiſsen Wasserbade eine theilweise Zersetzung, unter Bildung von Naphtol und Essigsäure. *β-Naphtolacetyläther* bildet weiſse, kleine, weiche, nadelförmige Krystalle, von schwachem anisartigem Geruch. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht, in Wasser nicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 60° beobachtet. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen, beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heiſsen Wasserbade, sowie beim längeren Aufbewahren wird dieser Aether wie der α-Aether zersetzt. *Phosphorsäurenaphtoläther* $P\Theta . (G_{10}H_7\Theta)_3$ entstehen (neben geringen Mengen von Monochlornaphtalinen) bei gelindem Erwärmen der Gemische äquivalenter Mengen Naphtole und Phosphorchlorid. Die *α-Verbindung* bildet kleine farblose Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 145° gefunden. Die *β-Verbindung* krystallisirt in kleinen weiſsen geruchlosen Nadeln; sie löst sich leicht in Aether und Chloroform, in kaltem Alkohol schwer, in heiſsem leicht, nicht in Wasser. Schmelzpunkt bei 108°. Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Naphtol erfolgt jedenfalls nach den beiden Gleichungen :

Naphtol-derivate.

$$C_{10}H_7 . OH + PCl_3Cl_2 = C_{10}H_7Cl + POCl_3 + HCl;$$
$$3\,C_{10}H_7 . OH + POCl_3 = PO(C_{10}H_7O)_3 + 3\,HCl.$$

Schaeffer hat die Versuche von Eller (1) über *Carbonaphtolsäure* mit vollkommen reinen Körpern wiederholt. Er beschreibt die *α-Carbonaphtolsäure* wie Eller a. a. O. Der Schmelzpunkt wurde bei 185 bis 186° gefunden, woraus hervorgeht, daſs durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf ein Gemenge der Naphtole (womit Eller jedenfalls gearbeitet hatte) nur die *α-Säure* gebildet wird. Die Bildung der *β-Carbonaphtolsäure* aus dem β-Naphtol geht nur äuſserst schwierig von Statten. Beide Säuren unterscheiden sich wesentlich durch die Reaction mit Eisenchlorid. Die *α-Säure* wird dadurch rein blau gefärbt, die *β-Säure* tintenartig violettschwarz. Die α-Carbonaphtolsäure wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120 bis 130° im zugeschmolzenen Rohr zu *α-Naphtol* reducirt, analog den Oxysäuren des Benzols (2).

Die Naphtolsulfosäuren $C_{10}H_6{}^{OH}_{SO_3H}$ entstehen nach L. Schaeffer durch Lösen der Naphtole in concentrirter Schwefelsäure bei der Wärme des Wasserbades. Die *α-Naphtolsulfosäure*, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet lange, weiſse, von einem Punkte radial sich erstreckende Nadeln, die sich fettig anfühlen, sehr zerflieſslich sind und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Sie schmilzt unter Bräunung bei 101°. Mit Salpetersäure bildet sie Binitronaphtol. Eisenchlorid bewirkt in ihrer Lösung eine tief blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht; nach dem Erkalten erscheint die Flüssigkeit wieder blau. Chlorkalk bringt keine Färbung hervor. Die *α-Säure* bildet zwei Bleisalze, von denen das in Wasser schwer lösliche bei 100° getrocknet die Zusam-

(1) Jahresber. f. 1868, 572. — (2) Vgl. Graebe im Jahresber. f. 1868, 385.

Naphtol-derivate.

mensetzung $C_{10}H_6{}^{\Theta}_{S\Theta_3}\{Pb$ besitzt; der Krystallwassergehalt schwankt zwischen zwei und drei Molecülen. Es bildet kleine mikroscopische weiſse Nadeln, die in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich aber in schwach angesäuertem (selbst mit Essigsäure) Wasser sind. Das in Wasser leicht lösliche Bleisalz der *α-Naphtolsulfosäure* $(C_{10}H_7\Theta . S\Theta_3)_2Pb + 4H_2\Theta$ bildet kleine weiſse, warzenförmig zusammengehäufte nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. *α-Naphtolsulfos. Kalk* $(C_{10}H_7\Theta S\Theta_3)_2Ca + 3H_2\Theta$ bildet kleine, farblose, stark glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen. Beim Erwärmen auf 100° wird es zersetzt.

Die *β-Naphtolsulfosäure* bildet kleine, blätterige, farblose, bei 125° schmelzende Krystalle, die sich schlüpfrig anfühlen, nicht zerflieſslich sind und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. In Salpetersäure löst sie sich und giebt in der Kälte eine tief rothe, etwas in's Bläuliche spielende Lösung. Mit Eisenchlorid färbt sich eine wässerige Lösung der *β-Säure* in der Kälte schwach grün, beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Chlorkalk erzeugt eine schwach gelbe Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak etwas intensiver wird.

Das *Bleisalz* der *β-Säure* $(C_{10}H_7\Theta S\Theta_3)_2Pb + 6H_2\Theta$ bildet kleine, silberglänzende, farblose, sehr leichte Krystallblättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind. Das *Kalksalz* der *β-Säure* $(C_{10}H_7\Theta S\Theta_3)_2Ca + 5H_2\Theta$ bildet farblose, schön seideglänzende, sehr leichte Krystallblättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zersetzt sich bei 100° unter Bräunung.

Benzoyl-naphtol.

Das *α-Benzoylnaphtol* entsteht, nach Maikopar (1),

(1) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 122; Zeitschr. Chem. 1869, 215; Chem. Centr. 1869, 350; Bull. soc. chim. [2] XIII, 175.

Benzoyl-naphtol.

beim Erwärmen des α-Naphtols mit Chlorbenzoyl. Es löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in grofsen glänzenden farblosen Tafeln und Prismen. Schmelzpunkt 56°. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht Benzoësäure und Naphtolsulfosäure. *β-Benzoylnaphtol* ist schwer löslich in Aether, löst sich leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in zu Warzen vereinigten feinen Nadeln. Schmelzpunkt 107°. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung entsteht Benzoësäure und β-Naphtol.

Das aus α-Naphtalinsulfosäure durch Erhitzen mit Kalihydrat dargestellte *α-Naphtol* $G_{10}H_8O$ schmilzt bei 96° und sublimirt in Nadeln. Das *β-Naphtol* schmilzt bei 123° und sublimirt in Blättchen. Durch Behandlung mit SO_3HCl erhält man aus beiden zwei verschiedene Sulfosäuren, deren Barytsalze nicht krystallisiren. Sie färben Eisenchlorid violettblau. (Vgl. S. 485.)

Methyl-naphtalin.

Th. Stacewicz (1) versuchte durch Erhitzen von Naphtalinsulfosalz mit essigs. Kalk und Aetzkalk das Methylnaphtalin zu erhalten. Er erhielt einen festen Körper in gelblich gefärbten Blättchen, welche terpentinölartig riechen, sich wenig in Weingeist, leicht in Aether und Terpentinöl lösen. Sie lösen sich unter Rothfärbung in Schwefelsäurehydrat und werden durch Salpetersäure nitrirt. Ihr spec. Gewicht ist nahezu = 1. Schmelzpunkt = 69°. Er läfst es unbestimmt, ob dieser Körper Methylnaphtalin oder ein isomeres Naphtalin ist.

Fittig (2) bemerkt hierzu, dafs synthetisch aus Bromnaphtalin und Jodmethyl dargestelltes Methylnaphtalin eine bei 231 bis 232° siedende Flüssigkeit von 1,027 spec. Gewicht sei.

Aethyl-naphtalin.

R. Fittig und J. Remsen (3) haben nach dersel-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 182. — (2) Ebendas. in der Anmerkung. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 37.

ben Methode, nach welcher der synthetische Aufbau der Benzolreihe gelingt, das *Aethylnaphtalin* dargestellt. Es ist eine farblose, bei 251° siedende Flüssigkeit, von schwachem Geruch. Sein spec. Gewicht ist ungefähr gleich dem des Wassers.

Anthracen.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) veröffentlichen in einer ausführlichen Abhandlung Ihre Untersuchungen über *Anthracen* (welche zum Theil schon früher (2) durch kurze Notizen bekannt sind). Sie bestätigen zunächst die Beobachtungen von Fritzsche (3), daſs das Anthracen, wenn seine kalt gesättigte Lösung in Benzol dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, in *Paraanthracen* (Paraphoten Fritzsche's) übergeht, welches erst bei 244° schmilzt, dabei aber wieder in Anthracen zurück verwandelt wird. Das *Anthracenbihydrür* (4) $C_{14}H_{12}$ krystallisirt nach Groth's Messungen in monoklinen Tafeln, deren Form (beobachtete Flächen ∞P, $0P$, $-P\infty$) nicht erheblich von der des Anthracens abweicht. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° geht es unter Entwickelung von schwefliger Säure wieder in Anthracen über. Durch Brom wird es direct in Bibromanthracen verwandelt. Mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und etwas amorphem Phosphor auf 200 bis 220° erhitzt, verwandelt es sich nicht in Tetrahydrür, wie früher (5) angegeben wurde, sondern in *Anthracenhexahydrür* $C_{14}H_{16}$. Es gleicht dem Bihydrür, krystallisirt in Blättchen und ist in Weingeist, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 290°. Beim Glühen zerfällt es in Anthracen und Wasserstoffgas.

Das *Bibromanthracen*, welches durch weingeistige Ka-

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 257 bis 322; zum Theil: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 14, 332; Zeitschr. Chem. 1869, 602; Chem. Centr. 1869, 476. — (2) Jahresber. f. 1868, 393. — (3) Jahresber. f. 1867, 602; f. 1868, 403. — (4) Jahresber. f. 1868, 394. — (5) Jahresber. f. 1868, 394.

Anthracen. lilauge beim *Kochen* nicht zersetzt wird, giebt beim Erhitzen damit auf 170⁰ wieder Anthracen, indem der Alkohol in Aldehyd und Essigsäure verwandelt wird. Diese Rückbildung erfolgt auch, wenn dampfförmig über glühenden Aetzkalk geleitet wird. Läfst man die Dämpfe von trockenem Brom auf Bibromanthracen einwirken, so entsteht *Bibromanthracentetrabromid* $Θ_{14}H_8Br_6$, identisch mit dem von Anderson durch Behandlung von Anthracen mit trockenem Brom erhaltenen sog. *Anthracenhexabromid* (1). Es schmilzt unter Zersetzung bei 170 bis 180⁰, wobei Brom und Bromwasserstoff entweichen und reines *Tribromanthracen* $Θ_{14}H_7Br_3$ hinterbleibt. Beim Behandeln mit weingeistiger Kalilauge werden ihm 2 Aeq. Bromwasserstoffsäure entzogen, wodurch *Tetrabromanthracen* entsteht :

$$Θ_{14}H_8Br_6 + 2\,KHΘ = Θ_{14}H_6Br_4 + 2\,KBr + 2\,H_2Θ.$$

Das durch Erhitzen des Bibromanthracentetrabromids auf 200⁰ dargestellte *Tribromanthracen* $Θ_{14}H_7Br_3$ krystallisirt in gelben, bei 169⁰ schmelzenden Nadeln, die schwer in Weingeist, leicht in Benzol löslich sind. Es nimmt in Berührung mit Bromdämpfen 4 At. Brom auf. Das *Tetrabromanthracen* $Θ_{14}H_6Br_4$ fanden Gräbe und Liebermann im Allgemeinen mit den Angaben von Anderson übereinstimmend; Sie beobachteten jedoch den Schmelzpunkt 254⁰. Es enthält gleichfalls 2 At. Wasserstoff weniger, als Letzterer annahm.

Durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei 100⁰, oder langsam bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man das schon von Laurent (2) dargestellte, aber mit der falschen Formel $Θ_{15}H_{10}Cl_2$ belegte. *Bichloranthracen* $Θ_{14}H_8Cl_2$. Es bildet gelbe Blättchen, schmilzt bei 205⁰ und sublimirt in kleinen Nadeln. Es ist leicht in Benzol, schwierig in Weingeist oder Aether löslich; die Lösungen zeigen blaue

(1) Jahresber. f. 1861, 678. — (2) Ann. chim. phys. [2] LXXII, 424.

Anthracen.

Fluorescenz. Die durch Einwirkung von Chlorgas bei 180° auf Anthracen erhaltene Substanz gab nach Behandlung mit weingeistiger Kalilauge *Tetrachloranthracen* $C_{14}H_6Cl_4$, sternförmig gruppirte, bei 220° schmelzende goldgelbe Nadeln, die wenig in Weingeist, etwas reichlicher in heifsem Benzol sich lösen.

Das *Oxanthracen* $C_{14}H_8O_2$, für welches Gräbe und Liebermann den Namen *Anthrachinon* vorschlagen, weil es in der Anthracenreihe dieselbe Stelle einnimmt, wie das Chinon in der Benzolreihe, stellen Sie, wie Fritzsche, durch Zusatz von in Eisessig gelöster Chromsäure zu der Lösung von Anthracen in heifsem Eisessig dar. Statt der Chromsäure kann auch gepulvertes chroms. Kali für sich, oder unter Zusatz von Schwefelsäure angewendet werden. Nachdem zuletzt die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt wurde, verdünnt man mit Wasser, und destillirt die abgeschiedene, ausgewaschene und getrocknete Masse. Es bildet gelbe, bei 273° schmelzende Krystalle, welche den Oxydationsmitteln, sowie der Einwirkung alkoholischer Kalilauge selbst bei 200° widerstehen. Brom verwandelt es erst bei längerem Erhitzen auf 100° in Bibromanthrachinon. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (von 127° Siedepunkt) und etwas Phosphor wird es bei 150° in Anthracen verwandelt. Dasselbe geschieht leicht, wenn es dampfförmig über zum Glühen erhitzten Zinkstaub geleitet wird.

Das *Bibromanthrachinon* $C_{14}H_6Br_2O_2$ kann sowohl durch Behandlung von Anthrachinon mit Brom in zugeschmolzenen Röhren bei der Wärme des Wasserbades, als auch aus Tetrabromanthracen, durch Erhitzen mit 2 Th. chroms. Kali und 5 bis 6 Th. farbloser Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. dargestellt werden. In letzterem Falle ist Anfangs die Reaction heftig und es entweicht unter Aufschäumen Brom; sobald die Reaction zu Ende ist, verdünnt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. Es bildet hellgelbe, unzersetzt sublimirbare Nadeln, die

Anthracen. schwierig in Weingeist, leichter in Benzol und Chloroform sich lösen. Kalihydrat verwandelt es beim Erhitzen, doch erst über 200°, in *Alizarin* :

$$\mathrm{C_{14}H_6Br_2O_2 + 2\,KHO = C_{14}H_6(OH)_2O_2 + 2\,KBr.}$$

Das *Monobromanthrachinon* $C_{14}H_7BrO_2$ wird in gleicher Weise aus dem Tribromanthracen durch Behandlung mit chroms. Kali und Salpetersäure dargestellt. Es bildet hellgelbe, bei 187° schmelzende, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Es löst sich wenig in Weingeist, ziemlich reichlich in heifsem Benzol. Durch Eindicken mit Kalihydrat liefert es ebenfalls *Alizarin*, nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_{14}H_7BrO_2 + KHO + H_2O = C_{14}H_6(OH)_2O_2 + KBr + H_2.}$$

Das *Bichloranthrachinon* $C_{14}H_6Cl_2O_2$ wurde nicht ganz rein durch Oxydation von Tetrachloranthracen erhalten. Es gleicht der entsprechenden Bromverbindung.

Das durch Erhitzen von Bibromanthrachinon (oder Monobromanthrachinon) mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Kalihydrat und wenig Wasser entstandene Alizarin wurde aus der Lösung der Schmelze durch Säuren gefällt und durch Sublimation gereinigt. Es zeigte die Eigenschaften des natürlichen Alizarins und mit diesem die gleiche Zusammensetzung. Gräbe und Liebermann betrachten es als eine Hydroxylverbindung des Anthrachinons $C_{14}H_6\begin{cases}O_2\\(OH)_2\end{cases}$. Auffallender Weise konnte aber trotz der sonstigen Uebereinstimmung die Verbindung mit 3 Mol. Krystallwasser, welche aus natürlichem Alizarin so leicht erhalten wird, nicht dargestellt werden.

Für das Purpurin stellen Gräbe und Liebermann die Constitutionsformel $C_{14}H_5\begin{cases}O_2\\(OH)_3\end{cases}$ auf, und das *Pseudopurpurin* von Schützenberger und Schiffart (1) betrachten Sie als *Tetraoxyanthrachinon* $C_{14}H_4\begin{cases}O_2\\(OH)_4\end{cases}$.

(1) Jahresber. f. 1864, 542.

Anthracen.

Dafs die *Chrysophansäure* ebenfalls beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen gebe, ist schon früher (1) mitgetheilt worden. Graebe und Liebermann halten sie für isomer mit Alizarin, wenigstens die Formel $C_{14}H_8O_4$ für wahrscheinlicher, obwohl Ihre Analysen, eben so wie die anderer Chemiker (vgl. diesen Bericht bei Rhabarberstoffe), besser mit der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ übereinstimmen. Der Chrysamminsäure, welche von der Chrysophansäure sich ableitet, geben Sie die Constitutionsformel $C_{14}H_2(OH)_2(NO_2)_4O_2$ und bezeichnen sie als *Tetranitrobioxyanthrachinon*. Das *Chrysammid* (2) erhält die Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)OH.O_2.NH_3$, wonach es das *Ammoniaksalz* einer als Chrysammidsäure zu bezeichnenden Verbindung ist. Das *Hydrochrysammid* bekommt die Formel $C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2)(OH)_2O_2$.

Toluylengruppe.

Das *Bromtoluylen* $C_{14}H_{11}Br$ tauscht, nach Limpricht und Schwanert (3), beim Erhitzen mit Wasser auf 180° das Brom gegen Hydroxyl aus, wodurch das *Desoxybenzoïn* Zinin's (4) $C_{14}H_{11}.OH$ entsteht, aus welchem mit Phosphorchlorid wieder die Verbindung $C_{14}H_{11}Cl$ erhalten werden kann. Dieser Umsetzung zufolge wäre das Desoxybenzoïn entsprechend dem Vinylalkohol und nicht dem Aether des *Toluylenalkohols*, wie Limpricht und Schwanert früher annahmen. Das *Benzoïn* ist ein *Aldehyd*, wofür auch die Entstehung desselben aus dem Toluylenalkohol durch Austritt von H_2 und die Umwandlung desselben in Toluylenalkohol durch Aufnahme von H_2 spricht, ferner das Verhalten beim Erhitzen mit weingeistigem Kalihydrat im zugeschmolzenen Rohr, wobei es in Toluylenalkohol und Benzilsäure zerlegt wird. Das *Benzil* ist das Anhydrid der Benzilsäure, wie aus der vollständigen Ueberführbarkeit

(1) Jahresber. f. 1868, 393. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 541. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 370; Chem. Centr. 1870, 236; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 133; Bull. soc. chim. [2] XIII, 253. — (4) Jahresber. f. 1868, 483.

Toluylengruppe.

des ersteren in letztere Säure mit weingeistigem Kali (unter Wasseraufnahme) hervorgeht.

Beim Behandeln der ätherischen Lösung des Toluylens mit Brom (1) bilden sich, wie Limpricht und Schwanert weiter (2) mittheilen, neben Bromtoluylen $C_{14}H_{12}Br_2$, noch gebromtes Toluylen $C_{14}H_{11}Br$ und zwei Bromsubstitute von *Oxytoliden* ($C_{14}H_{10}O_2$). Diese beiden Körper $C_{14}H_9BrO_2$ und $C_{14}H_8Br_2O_2$ befinden sich in der vom ausgeschiedenen Bromtoluylen abfiltrirten ätherischen Lösung und bleiben neben gebromtem Toluylen beim Abdestilliren des Aethers als ölförmiger oder krystallinischer Rückstand. Sie werden mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Weingeist leicht in *Oxytoliden* (isomer mit Benzil) übergeführt. Dieses besteht aus weifsen perlmutterglänzenden Blättern, die sich leicht in Aether und heifsem Weingeist lösen, bei 172° schmelzen und in höherer Temperatur unverändert sublimiren. Von weingeistigem Kali wird es nicht verändert. Reducirende Substanzen, wie Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur und Zinkpulver in der Rothglühhitze wirken darauf nicht ein. Mit Brom sowohl, als auch mit Phosphorbromid bildet es die erwähnten Substitutionsproducte, von denen $C_{14}H_9BrO_2$ ölförmig ist, Bibromoxytoliden nadelförmige Krystalle bildet, die leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und heifsem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist und nicht in Wasser löslich sind; sie schmelzen bei 121° und sublimiren unverändert. Eben so entsteht $C_{14}H_6Br_4O_2$. Dieses bildet weifse, bei 150° schmelzende Krystalle. Alle diese Verbindungen tauschen Brom gegen Wasserstoff aus, bei Behandlung ihrer weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam. Phosphorchlorid wirkt analog dem Phosphorbromid, nur Wasserstoff substituirend. Beim Erhitzen desselben mit

(1) Jahresber. f. 1867, 672. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 121; Zeitschr. Chem. 1869, 596.

Toluylengruppe.

Oxytoliden in offenen Gefäfsen entsteht *Chloroxytoliden*, $C_{14}H_9ClO_2$, bei 57° schmelzende, weifse glimmartige rhombische Blättchen, die sich in Benzol, Aether, Eisessig und heifsem Weingeist leicht lösen. *Trichloroxytoliden* $C_{14}H_7Cl_3O_2$ bildet sich beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Phosphorchlorid (4½ Stunden) in zugeschmolzenen Röhren auf 170°. In Benzol, Aether, heifsem Eisessig und heifsem Weingeist leicht lösliche voluminöse, zu Büscheln vereinigte weifse Nadeln, die bei 87° schmelzen. *Pentachloroxytoliden* $C_{14}H_5Cl_5O_2$. Die vorige Verbindung wird fünf Stunden mit überschüssigem Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf 180° erhitzt. In Benzol und heifsem Eisessig leicht, in Aether schwer und noch weniger in heifsem Weingeist lösliche, verfilzte und büschelförmig vereinigte haarfeine lange Nadeln, die bei 187 bis 190° schmelzen. Die Bildung des Oxytolidens aus dem Toluylen erfolgt möglicher Weise nach der Gleichung $C_{14}H_{12} + 2H_2O + 6Br = C_{14}H_{10}O_2 + 6HBr$, welche den Wassergehalt des als Lösungsmittel angewandten Aethers in Betracht zieht. Von der Constitutionsformel des Toluylens :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH \\ \qquad\quad\ | \\ C_6H_5 - CH \end{array}$$

ausgehend geben Limpricht und Schwanert dem Oxytoliden die Structurformel :

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - O - CH \\ \qquad\qquad\quad\ | \\ C_6H_4 - O - CH. \end{array}$$

E. Grimaux (1) sieht in dem Verhalten des Phosphorchlorids gegen *Desoxybenzoïn* (vgl. oben Limpricht und Schwanert's Angaben) keinen genügenden Grund für die Annahme, dafs es ein Alkohol sei, insofern zunächst $C_{14}H_{12}Cl_2$ entstanden sein könne, welches erst durch Aus-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 280.

Toluylen-gruppe.

treten von HCl in $C_{14}H_{11}Cl$ übergehe. Eben so findet Er Limpricht's und Schwanert's Ansichten über die Natur des Benzils und der Benzilsäure unzulässig, ersteres sei ein Aldehyd. Die zwei Phenylatome nimmt Er an zwei verschiedene Kohlenstoffatome angelagert. Oppenheim (1) dagegen schlägt für die Benzilsäure die Formel $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ C(C_6H_5)_2.OH \end{matrix}$ entsprechend der Glycolsäure vor. Grimaux betrachtet das Benzoïn ebenfalls als Aldehyd; durch Einwirkung von Natriumamalgam in weingeistiger Lösung verwandelt es sich nach Seinen Versuchen in *Hydrobenzoïn*. Es folgte hierauf eine Erwiederung von Limpricht und Schwanert (2). (Vgl. d. Ber. S. 512.)

Thionessal.

J. Dorn (3) findet, daſs Thionessal ($C_{28}H_{20}S$) sich unverändert über schwach rothglühendes Eisenpulver leiten läſst; schwach rothglühendes Kupferpulver läſst die gröſste Menge ebenfalls unverändert und nur eine geringe Menge einer bei 60° schmelzenden Verbindung entsteht dabei, wahrscheinlich *Tolan*. Durch Erhitzen mit Phosphorchlorid konnte dem Thionessal der Schwefel nicht entzogen werden (im Widerspruch mit Fleischer's (4) Angaben). Phosphorchlorid und Thionessal in *offenen* Gefäſsen erhitzt, liefert *Bichlorthionessal* $C_{28}H_{18}Cl_2S$, bei 219° schmelzende weiſse Krystalle; beim Erhitzen in *zugeschmolzenen* Röhren wurden bis 4 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt, ohne daſs der Schwefel aus der Verbindung austrat. Das Bichlorthionessal liefert bei Behandlung mit Salzsäure nnd chlors. Kali *Bichloroxylepiden* ($C_{28}H_{18}Cl_2O_2$), bei 178° schmelzende weiſse Nadeln, die von reducirenden Substanzen in *Bichlorlepiden* verwandelt werden, das bei 156° schmelzende weiſse Nadeln bildet. *Tolallylsulfür* $C_{28}H_{20}S_2$

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 318. — (2) Ebendas., 318. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 597; Chem. Centr. 1870, 374; Bull. soc. chim. [2] XIII, 261; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 349. — (4) Jahresber. f. 1867, 677.

Thionessal.

läfst sich über glühendes Kupfer unverändert destilliren. Mit Salzsäure und chlors. Kali läfst es sich sehr leicht in *Oxylepiden* $C_{28}H_{20}O_2$ verwandeln, welches wie bekannt unter Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel in Lepiden $C_{28}H_{20}O$ übergeht, aber das letzte Atom Sauerstoff nicht abgiebt, selbst dann nicht, wenn es über glühendes Zinkpulver geleitet wird. Durch Erhitzen von Oxylepiden mit Phosphorchlorid und Phorphoroxychlorid erhielt Er *Pentachlorlepiden* $C_{28}H_{15}Cl_5O$, in Alkohol und Aether sehr schwer lösliche weifse, bei 186° schmelzende Krystalle. *Hexachlorlepiden*, eine gelbe amorphe Substanz, bei 80 bis 90° schmelzend, leicht löslich in Weingeist und Aether. *Octochlorlepiden*, ein orangegelbe amorphe Substanz, bei 70° erweichend, bei 97° schmelzend, leicht löslich in Weingeist und Aether. In den vier Verbindungen Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden kann man einen gemeinschaftlichen Kern $C_{28}H_{20}$ Phenyltetrol annehmen, wodurch man folgende Constitutionsformeln erhält :

Thionessal: S bridging the two upper C atoms:
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C - C . C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 . C = C . C_6H_5 \end{array}$$

Tolallylsulfür: S—S bridging the two upper C atoms:
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C - C . C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 . C = C . C_6H_5 . \end{array}$$

Setzt man an die Stelle je eines Atoms Schwefel ein At. Sauerstoff, so resultiren die Constitutionsformeln von Lepiden und Oxylepiden.

Lepiden aus Thionessal.

E. Berlin (1) liefert den Nachweis, dafs der durch die Einwirkung von chlors. Kali und Salzsäure auf Thionessal entstehende Körper (2) *Oxylepiden* ist, indem er in essigs. Lösung mit Zink behandelt *Lepiden* liefert. Setzt man Brom zur Lösung des Lepidens in Schwefelkohlenstoff, so entsteht beim Verdunsten an einem warmen Orte *Dibromlepiden* (3), dessen Schmelzpunkt bei 185° beobachtet wurde.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 130. — (2) Vgl. Fleischer, Jahresber. f. 1867, 677. — (3) Vgl. Zinin, Jahresber. f. 1867, 417.

Einwirkung der Stickstoffoxyde auf Terpene.

N. Bunge (1) hat die Einwirkung der *Stickstoffoxyde* auf *Terpene* untersucht und berichtigt zugleich eine Angabe von Cahours (2), dafs Stickoxyd mit dem Terpen des Bitterfenchelöls eine Verbindung von der Zusammensetzung $Ꞓ_{15}H_{24}(NΘ)_4$ gebe. Reines Stickoxyd bildet mit diesem Terpen *keine* Verbindung, es wird sogar von diesem kaum absorbirt. Führt man die Operation in Gegenwart von Luft aus, so bildet sich die von Cahours beschriebene Verbindung, welcher aber die Formel $Ꞓ_{10}H_{16}(N_2Θ_3)$ (?) zukommt. Sie entsteht eben so, wenn man das Terpen des Bitterfenchelöls mit einer Lösung von salpetrigs. Kali, zu welcher man allmälig gewöhnliche Essigsäure zusetzt, schüttelt und bildet eine aus sehr kleinen Nadeln bestehende krystallinische Masse. Ein geeignetes Reductionsmittel für diese Verbindung aufzufinden, gelang Bunge nicht. Die Angabe von Chiozza (3) über das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung zu Schwefelammonium fand Bunge nicht bestätigt. Reine Untersalpetersäure wird reichlich vom Terpen des Bitterfenchelöls absorbirt, es bildet sich aber dabei keine krystallinische Verbindung. Wendet man bei der Darstellung der Untersalpetersäure chlorhaltiges salpeters. Bleioxyd an, so wird das Terpen des Bitterfenchelöls bald trübe und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Menge bei Zusatz von schwachem Alkohol sich vermehrt. Diese Verbindung, mit Alkohol gewaschen, ist ein fast weifses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol und Aether, etwas mehr löslich in Kohlenwasserstoffen und hat wahrscheinlich die Formel $Ꞓ_{10}H_{14}NΘ_2Cl$. Das Terpen des Copaivabalsams giebt eine analoge Verbindung. Gewöhnliches Terpentinöl und das Terpen aus dem Copaivabalsam geben mit Essigsäure und salpetrigs. Kali behandelt keine krystallinischen Verbindungen.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 579; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 257; Bull. soc. chim. [2] XIII, 272. — (2) Ann. chim. phys. [3] II, 305. — (3) Gerhardt, Chim. org. III, 357.

Reten.

A. Wahlforss (1) erhielt aus späteren Antheilen der Destillation des Finnischen Holztheers *Reten*, $C_{18}H_{18}$, welches mit dem von Fritzsche (2) dargestellten vollständig übereinstimmt; als Schmelzpunkt wurde 98 bis 99° beobachtet. Wird Reten mit 5 Th. Kaliumbichromat, 8 Th. englischer Schwefelsäure und $2^1/_2$ Vol. Wasser behandelt, so entwickelt sich Kohlensäure, die Lösung wird beim Erwärmen grün. Das Reten verwandelt sich hierbei in ein ziegelrothes Pulver, von Wahlforss *Dioxyretisten* genannt, aufserdem entstehen Essigsäure und Phtalsäure. Das *Dioxyretisten* $C_{16}H_{14}O_2$ schmilzt bei 194 bis 195°, sublimirt in geringem Grade, löst sich in Alkohol, leichter in Aether und Benzin, löst sich nicht in Natronlauge, entwickelt mit Chlorbenzoyl keine Salzsäure, wird von Chromsäure nur wenig angegriffen. Es löst sich in Vitriolöl mit tief grüner Farbe. Die alkoholische Lösung wird von Kalihydrat erst tiefer roth, dann grün gefärbt. Durch Behandeln mit Brom entsteht das erste Substitutionsproduct $C_{16}H_{13}BrO_2$, dessen Farbe etwas heller ist, als die der Muttersubstanz. Es schmilzt bei 210 bis 212°. Durch Erhitzen von Dioxyretisten mit Zinkstaub entsteht der Kohlenwasserstoff *Retisten* ($C_{16}H_{14}$), welcher als leicht erstarrendes Oel überdestillirt und sich aus Alkohol umkrystallisiren läfst. Er bildet mit Pikrinsäure eine in langen gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 94°.

Aldehyde. Methylaldehyd.

A. W. Hofmann (3) hat nachgewiesen, dafs der von Ihm früher (4) in gasförmigem Zustand aus einer Mischung

(1) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 10; Zeitschr. Chem. 1869, 73; Chem. Centr. 1869, 479; Bull. soc. chim. [2] XII, 413. — (2) Jahresber. f. 1858, 440. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 152; Berl. Acad. Ber. 1869, 362; J. pr. Chem. CVII, 414; Zeitschr. Chem. 1869, 375; Bull. soc. chim. [2] XII, 352. — (4) Jahresber. f. 1867, 388.

Methylaldehyd.

von Luft und Holzgeistdämpfen mittelst einer glühenden Platinspirale erzeugte *Methylaldehyd* sich sehr leicht polymerisirt und in die von Butlerow (1) mit dem Namen *Dioxymethylen* belegte Substanz übergeht. Die von Hofmann ermittelte Dampfdichte des letzteren Körpers (2) ergab sich im Mittel von drei Versuchen zu 1,037, so dafs also die Molecularformel desselben im *Dampfzustand* CH_2O ist, und er mithin als Methylaldehyd oder Methylenoxyd bezeichnet werden kann. Der *starre* Körper, in welchen der gasförmige Methylaldehyd allmälig übergeht, hat wahrscheinlich die dreifache Moleculargröfse. Er geht beim Erhitzen in den wahren Methylaldehyd über. Durch Schwefelwasserstoff verwandelt er sich in den früher wiederholt beschriebenen Sulfaldehyd (3). Versetzt man die alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit überschüssigem Silbernitrat und krystallisirt den Niederschlag aus einer siedenden Lösung von Silbernitrat um, so erhält man feine Nadeln von der Zusammensetzung $CH_2S . AgNO_3$. Wird er aber aus reinem Wasser umkrystallisirt, so erhält man schön irisirende Blättchen von der Formel $C_3H_6S_3 . AgNO_3$. Durch Kochen der Lösung des Schwefelkörpers mit Platinchlorid erhält man einen krystallinischen Niederschlag von der Formel $2\,C_3H_6S_3 . PtCl_4$. Hofmann nimmt hiernach an, dafs der Sulfaldehyd die Molecularformel $C_3H_6S_3$ habe und somit auch der starre Methylmetaldehyd $C_3H_6O_3$ sei.

Schliefslich erwähnt Hofmann noch, dafs das Hexamethylenamin durch Einwirkung von Säuren wieder in Ammoniak und Methylaldehyd verwandelt wird.

Aldehyd.

G. Krämer und A. Pinner (4) fanden in dem bei der Rectification des Rohspiritus zuerst übergehenden An-

(1) Jahresber. f. 1859, 476. — (2) Auch Butlerow hat später (Zeitschr. Chem. 1869, 90) Seine frühere Bestimmung der Dampfdichte als irrthümlich anerkannt und sie bei wiederholter Bestimmung zu 1,06 gefunden. — (3) Jahresber. f. 1856, 294; f. 1862, 434; f. 1867, 389. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 403.

Aldehyd.

theil, dem sog. *Vorlauf, Aldehyd* $G_2H_4\Theta$ in beträchtlicher Menge, ferner eine bei etwa 77° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche eine lose Verbindung von Aldehyd und Alkohol zu sein schien, endlich *Acetal* in grofser Menge. Im Rückstand der Rectification blieb an Essigsäure gebunden eine stechend riechende, ölartige Base.

Schloemilch (1) macht die vorläufige Mittheilung, dafs Aldehyddämpfe, über glühenden Aetzkalk geleitet, neben vielen anderen Producten *Aceton* liefern.

Dichloraldehyd.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Dichloraldehyd* $GHCl_2 . GH\Theta$ erhielt E. Paterno (2) statt der erwarteten Verbindung $GHCl_2 . GHCl_2$ ein bei 250° unter theilweiser Zersetzung siedendes Product von der Formel $G_4H_4Cl_6\Theta$. Es ist schwerer als Wasser, in Weingeist oder Aether löslich und riecht angreifend. Durch weingeistige Kalilauge wird es unter Abscheidung von Chlorkalium und lebhafter Wärmeentwickelung in ein schweres, bei 196° siedendes Oel, von aromatischem Geruch und der Zusammensetzung $G_4H_2Cl_4\Theta$ verwandelt. Diese Verbindung vereinigt sich direct mit Brom zu bei 60° schmelzenden Krystallen von der Zusammensetzung $G_4H_2Cl_4Br_4\Theta$, wonach sie als *Tetrabromtetrachloräther* betrachtet werden. Obige Chlorverbindung wäre nach Analogie als *Hexachloräther* zu bezeichnen, die Verbindung $G_4H_2Cl_4\Theta$ entspreche der Chloroxethose (3) Malaguti's. Der Dichloraldehyd verwandelt sich beim Erwärmen mit dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure in *Dichloressigsäure* $G_2H_2Cl_2\Theta_2$, welche durch fractionirte Destillation als bei 194°,5 bis 195° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, der daraus dargestellte Dichloressigäther kochte bei 155°.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 336. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 398. — (3) Compt. rend. XIX, 579; Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., IV, 913.

Chloral-hydrat.

O. Liebreich (1) hat die interessante Entdeckung gemacht, dafs das *Chloralhydrat*, in den Magen von Thieren oder Menschen gebracht, oder subcutan injicirt, vollkommene Anästhesie zu erzeugen vermag. Er nimmt an, dafs es in dem Blutlauf allmälig unter Bildung von Chloroform zerlegt werde, und dafs letzteres anästhesirend wirke.

Roussin (2) erhielt durch Einleiten von Chlorgas in absoluten Alkohol bis zur Sättigung, zuletzt bei Kochhitze, beim Erkalten eine Krystallmasse, welche ausgeprefst und über etwas Kreide rectificirt wurde. Das Destillat erstarrt zu weifsen, harten und zerreiblichen Nadeln. Es schmeckt zuerst süfs, dann scharf. Es schmilzt bei 56° und kocht bei 145° (115?). In Wasser ist es sehr leicht löslich, auch in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löst es sich. Dieser für Chloralhydrat gehaltene Körper ist aber nach Versuchen von J. Personne (3) *Chloralalkoholat* $C_2HCl_3O + C_2H_6O$. Es gab bei der Analyse nur 54,9 pC. Chlor, und bei der Destillation mit Kalilauge, neben Chloroform, *Weingeist*. Personne stellte endlich dieselbe Verbindung aus wasserfreiem Chloral und Weingeist dar. (Schmelzpunkt 50°.)

J. Thomsen (4) stellt das Chloralhydrat nach folgendem Verfahren dar. Völlig entwässerter Weingeist wird erst in der Kälte, hierauf in der Wärme mit Chlor gesättigt; man läfst zum Austreiben der Salzsäure längere Zeit kochen, sättigt hierauf mit kohlens. Kalk, versetzt mit etwas Chlorcalcium und rectificirt. Das bei 110 bis 115° Uebergehende sei Chloralhydrat. Sein Siedepunkt ist 115° bei 755 MM. Bar., sein Erstarrungspunkt 40°,2. Schon wenig Wasser erniedrigt den Erstarrungspunkt beträcht-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 268; Compt. rend. LXIX, 486. — (2) Compt. rend. LXIX, 1144; Zeitschr. Chem. 1870, 96. — (3) Compt. rend. LXIX, 1363; Zeitschr. Chem. 1870, 172. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 597; Chem. Centr. 1869, 1037; Zeitschr. Chem. 1870, 156.

lich. Auch diese Verbindung ist offenbar kein Chloralhydrat, dessen Siedepunkt bei 91° liegt, sondern *Chloralkoholat.*

Chloralhydrat.

D. Müller und R. Paul (1) theilen mit, dafs Sie durch langes Einleiten eines starken Stroms trockenen Chlorgases in absoluten Alkohol zuletzt eine feste weifse krystallinische Masse erhielten, welche Sie sublimirten. Sie glauben, auf diese Weise Chloralhydrat erhalten zu haben; offenbar war die Substanz vielmehr Chloralalkoholat.

Chloral.

E. Paterno (2) erhielt durch Behandlung von *Chloral* mit Phosphorchlorid *fünffach-gechlortes Dimethyl* G_2HCl_5 :

$$GCl_3.GHO + PCl_5 = GCl_3.GHCl_2 + PCl_3O.$$

Es ist ein farbloses, chloroformartig riechendes Oel, das bei 158° siedet. Spec. Gew. 1,71 bei 0° und 1,69 bei 13°. Es erstarrt noch nicht bei —18°, aber in der durch Verdampfen schwefliger Säure hervorgebrachten Kälte. Neben obiger Verbindung tritt in geringer Menge ein Körper in Krystallschuppen auf, der mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Paterno spricht sich dahin aus, dafs obiges fünffach-gechlorte Dimethyl mit dem vierfach-gechlorten Aethylchlorid und dem von Regnault aus Aethylenchlorid dargestellten Product identisch sei. Dagegen sei der von Hübner (3) aus Acetylchlorid dargestellte, bei 180° schmelzende krystallinische Körper nicht G_2HCl_5, sondern G_2Cl_6. Durch Erhitzen der Verbindung G_2HCl_5 mit Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 250° verwandelt sie sich vollständig in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff. Dasselbe geschieht, wenn man sie in reinen, mit Chlorgas gefüllten Kolben dem Sonnenschein aussetzt.

Bromalhydrat.

E. Steinauer (4) stellte durch continuirliches Ein-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 541. — (2) Compt. rend. LXVIII, 450; Ann. Chem. Pharm. CLI, 116; Zeitschr. Chem. 1869, 245; Chem. Centr. 1869, 540; Bull. soc. chim. [2] XI, 485. — (3) Jahresber. f. 1861, 436. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 645.

führen von Brom in Alkohol mittelst eines Kohlensäurestroms *Bromalhydrat* in langen Krystallen dar. Es wirkte auf den thierischen Organismus ähnlich wie Chloral.

Propionaldehyd.

Der *Propionaldehyd* $\Theta_3H_6\Theta$ siedet nach Chancel's Versuchen (1) bei 61 bis 62°. Er ist in Wasser weniger leicht löslich als Aceton. Mit zweifach-schwefligs. Kali entsteht die Verbindung $\Theta_3H_6\Theta . S\Theta_3HNa + H_2\Theta$, welche sich schon unterhalb 100° zersetzt.

Valeral.

Nach einer kurzen Mittheilung von A. Borodin (2) werden beim Erhitzen von *Valeral* und *Oenanthol* in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 240° unter Abscheidung von Wasser *Condensationsproducte* erhalten. Aus dem Valeral wurden durch fractionirte Destillation zwei ölartige Flüssigkeiten erhalten, eine bei 195 bis 200° siedend, die andere gegen 300° siedend. Erstere entspricht der Formel $\Theta_{10}H_{18}\Theta$, und die zweite scheint ein Polymeres der ersteren zu sein.

Acrolein.

E. Mulder (3) fand, dafs beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das durch Erhitzen von Glycerin mit saurem schwefels. Kali erhaltene Destillat ein blafsgelbes Oel sich abscheidet, das beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure harzartig erstarrt. Die Analyse ergab darin 40,4 pC. Kohlenstoff, 6,75 pC. Wasserstoff und 23,55 pC. Schwefel, woraus sich keine einfache Formel ableiten läfst.

Crotonaldehyd.

A. Kekulé (4) fand, dafs der von A. Bauer (5) aus Aldehyd durch Einwirkung von Chlorzink erhaltene sog. *Acraldehyd* durchaus nicht etwa dem Aldehyd isomer ist, sondern dafs seine Zusammensetzung vielmehr der Formel $\Theta_4H_6\Theta$ entspricht. Es ist der Aldehyd der *Crotonsäure*, in welche er schon durch freiwillige Oxydation an der Luft sich verwandelt. Dieselbe bei 73° schmelzende

(1) In der S. 358 angeführten Abhandlung. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 552; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 214. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 59. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 365; Zeitschr. Chem. 1869, 852; Chem. Centr. 1869, 852. — (5) Jahresber. f. 1860, 436.

Croton-aldehyd.

Crotonsäure erhält man auch durch Kochen mit Silberoxyd. Bei der Behandlung mit Phosphorchlorid liefert er ein Bichlorid $C_4H_6Cl_2$ in Gestalt einer bei 125 bis 127° siedenden, ätherisch riechenden Flüssigkeit, von 1,131 spec. Gewicht. Alkoholische Kalilauge eliminirt daraus einen Theil des Chlors. Der Crotonaldehyd ist schon von Lieben (1) durch Erhitzen von Aldehyd mit einer Lösung von ameisens. Kali auf 100° erhalten worden. Derselbe ensteht auch bei gemäfsigter Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Aldehyd. Er siedet bei 103 bis 105°. Die Entstehung desselben erklärt sich nach folgendem Schema :

Aldehyd		Crotonaldehyd
$CH(O) - CH_3$	giebt	$HC - CH_3$
$CH(H_2) - COH$		$\overset{\|\|}{HC} - COH.$

Der Crotonaldehyd scheidet beim Sättigen mit Salzsäure bald weifse Krystalle von *Chlorbuttersäurealdehyd* C_4H_7ClO aus. Dieser ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, schmilzt bei 96 bis 97° und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd, gewöhnlich gemengt mit einem anderen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper, der in grofsen wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Die Zusammensetzung des letzteren entspricht der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$.

E. Paterno und D. Amato (2) wollen durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Aldehyd neben anderen Producten hauptsächlich *Crotonaldehyd* erhalten haben, für welche Bildungsweise Sie folgende Gleichung aufstellen :

$$CH_3 . CHO + CH_3 . CHCl_2 = CH_3 . CH . CH . CHO + 2 HCl.$$

(1) Jahresber. f. 1860, 311. — (2) Compt. rend. LXIX, 479; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 559; J. pr. Chem. CVII, 507; Zeitschr. Chem. 1869, 637; Chem. Centr. 1869, 853; Bull. soc. chim. [2] XIII, 155.

Wie in nächstem Bericht näher angegeben wird, findet jedoch zwischen reinem Aethylidenchlorid und Aldehyd keine Einwirkung statt, und nur die Gegenwart von Salzsäure bedingt die Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd.

Salicylaldehyd.

Nach einer Mittheilung von L. Henry (1) ist es ihm gelungen, folgende Chlorderivate des Salicylaldehyds darzustellen:

$$C_6H_4\begin{cases}COH\\Cl\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CCl_2H\\OH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CCl_2H\\Cl\end{cases}.$$

Läfst man Salicylaldehyd auf Phosphorchlorid tropfen, so erhält man unter starker Entwickelung von Salzsäuregas eine schwach gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Schütteln mit Wasser durch Auflösen in kochendem Weingeist oder Aether gereinigt, die als *zweifach-gechlortes Kresol* $C_6H_4 . CCl_2H(OH)$ zu bezeichnende Substanz liefert. Sie bildet ziemlich grofse harte und zerbrechliche farblose Prismen, schmilzt bei 82°, löst sich in kaltem Weingeist kaum, ungemein leicht in Aether oder Schwefelkohlenstoff. Ihre alkoholische Lösung färbt Eisenchlorid dunkelroth. Durch Erhitzen mit Wasser auf 170° liefert sie wieder Salicylaldehyd. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Phosphorchlorid wird sie in *Dreifach-Chlortoluol* $C_7H_5Cl_3$ verwandelt. Dieses ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,413 spec. Gew. bei 9°, die bei 227 bis 228° siedet. Es riecht stark, terpentinölartig. In ätherischer Lösung giebt es mit Brom eine krystallisirte Verbindung $C_6H_3BrCl . — CHCl_2$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme, verwandelt es sich mit Wasser in *Metachlorsalicylaldehyd* $C_6H_4Cl . CHO$. Am besten erhitzt man es mit Wasser auf 170° und destillirt den Aldehyd mit Wasserdämpfen über. Man erhält ihn so als farbloses,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 135; Instit. 1869, 244; Zeitschr. Chem. 1869, 371; Bull. soc. chim. [2] XII, 403.

Salicylaldehyd.

bittermandelölartig riechendes Oel von 1,29 spec. Gew. bei 8°, das zwischen 210 und 220° unzersetzt siedet. Er vereinigt sich mit zweifach-schwefligs. Natron zu einer krystallisirten Verbindung. Nach dem Auflösen in rauchender Salpetersäure fällt Wasser *Mononitrochlorsalicylaldehyd* $C_6H_3(NO_2)Cl.CHO$, welcher aus Weingeist in kleinen Nadeln krystallisirt.

Durch Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt der Aldehyd (oder direct das Dreifach-Chlortoluol) Chlorsalylsäure $C_6H_4Cl.CO_2H$, wodurch er sich von anderen Isomeren unterscheidet.

In einer folgenden Abhandlung (1) beschreibt L. Henry das Verhalten des Salicylaldehyds gegen Phosphorbromid, welches von dem des Chlorids wesentlich abweicht. Es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur heftig ein; nach der Behandlung mit Wasser und dem Umkrystallisiren des Rückstands aus Aether erhält man *Monobromsalicylaldehyd* $C_6H_4Br(OH).COH$ in zu Büscheln gruppirten Blättchen, die bei 98 bis 99° schmelzen. Ihre alkoholische Lösung färbt Eisenchlorid violett.

Anisaldehyd.

Durch Behandlung einer weingeistigen Lösung von Anisaldehyd mit Natriumamalgam erhielt C. Saytzeff (2) Krystalle von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_4$. Derselbe berichtet jetzt (3) über weitere Versuche mit diesem nun als *Anispinakon* bezeichneten Körper, welche Al. Samosadsky ausführte. Durch Behandlung mit Zink und Salzsäure wird das Anispinakon, ebenso wie der Anisaldehyd für sich, in farblose Krystalle verwandelt, die bei 215° schmelzen, in Aether unlöslich, in Weingeist nur sehr schwer löslich sind. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{16}O_3$, wonach sie sich durch Mindergehalt von 1 Mol. Wasser von der des Pinakons unterscheidet.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 274; Instit. 1869, 279; Zeitschr. Chem. 1869, 478. — (2) Jahresber. f. 1867, 445. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 643.

Anisaldehyd.

A. Rossel (1) theilt die Resultate einiger Versuche mit *Anisaldehyd* mit. Er stellte ihn aus Anisöl durch Oxydation mit einer kalten Mischung von 2 Th. chroms. Kali, 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 8 (oder $8^1/_2$) Th. Wasser auf 1 Th. Oel dar. Nachdem sich durch Selbsterhitzung die Temperatur der Mischung auf 70 bis 80° erhöht hat und die Oxydation beendigt ist, setzt man das gleiche Volum Wasser zu und destillirt. Der rohe Anisaldehyd wird durch Schütteln mit zweifach-schwefligs. Natron in die krystallinische Verbindung übergeführt und daraus mit kohlens. Natron rein abgeschieden. Dieser zeigte das spec. Gew. 1,1228 bei 18° und kochte bei 247 bis 248° (bei 733,5 MM. Druck).

Beim Zusammenstehen mit sehr verdünntem Weingeist und etwas Cyankalium bildeten sich allmälig Krystalle, die dem Anisaldehyd isomer waren und als *Anisoïn* (nach Analogie mit Benzoïn) bezeichnet werden. Wahrscheinlich ist ihre Moleculargröfse $Є_{16}H_{16}Θ_4$. Es krystallisirt in farblosen und geruchlosen Nadeln (sechsseitigen Prismen), die bei 109 bis 110° schmelzen, von Wasser kaum, von Weingeist oder Aether in der Kälte schwer, in der Hitze leicht gelöst werden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zu einer beim Erwärmen erst gelben, dann aber bei stärkerem Erhitzen purpurrothen Flüssigkeit gelöst. Beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge färbt es sich vorübergehend violett.

Zu einer Mischung von Anisaldehyd mit wenig Wasser wurde Natriumamalgam gebracht, ohne dafs eine Wasserstoffentwickelung eintrat. Der Aldehyd verwandelte sich in eine gelbliche zähe Masse, welche zum Theil in Aether löslich war, während ein anderer als *Hydranisoïn* $Є_{16}H_{18}Θ_4$ bezeichneter Körper in cholesterinartigen Schup-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 25; Zeitschr. Chem. 1869, 562; Bull. soc. chim. [2] XIII, 273.

pen hinterblieb. Aus heifsem Weingeist umkrystallisirt Anisaldehyd. wurde es in glänzenden rhombischen Tafeln, mit Winkeln von 123 und 57°, erhalten. Es schmilzt bei 168° und erstarrt wieder krystallinisch. Stärker erhitzt zieht es sich an der Wand des Gefäfses in die Höhe. Wasser und Aether lösen es in der Kälte kaum, in der Siedhitze etwas. Weingeist löst es reichlich beim Kochen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen werden die Krystalle erst schwarz, lösen sich hierauf mit vorübergehend blauer Farbe zu einer kirschrothen Flüssigkeit, die beim Erwärmen nicht violett wird. Durch Kochen mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird es in Anisaldehyd und Anissäure verwandelt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es unter Austreten von 1 Mol. Wasser in *Desoxyanisoïn* $\Theta_{16}H_{16}\Theta_3$ über, welches schon bei 95° schmilzt, in büschelförmig verwachsenen Nadeln krystallisirt und nicht nur in Weingeist, sondern auch in Aether leicht löslich ist. Es wird durch Chromsäure ebenfalls wieder in Anisaldehyd übergeführt. Vgl. S. 509.

Die ätherische Lösung der aus Anisaldehyd mit Natriumamalgam entstandenen Producte hinterliefs beim Verdunsten ein Gemenge einer ölartigen Flüssigkeit (wahrscheinlich Anisalkohol) mit Krystallen, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Sie stellen eine als *Isohydranisoïn* bezeichnete Modification des Hydranisoïns dar. Es bildet kleine, voluminöse glänzende Prismen, schmilzt bei 110°, ist in Aether und Weingeist leicht löslich, in siedendem Wasser leichter löslich als letzteres. Es zeigt einen an Anisöl erinnernden Geruch. Im Uebrigen verhält es sich dem Hydranisoïn ähnlich.

Nach dem Schütteln von Anisaldehyd mit *trockenem* Natriumamalgam wurde auf Zusatz von Wasser ebenfalls vorwiegend Hydranisoïn und weniger Isohydranisoïn erhalten, zugleich aber enthielt die Lösung *Anissäure*.

Anisaldehyd.

Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetylchlorid auf 150° wurde neben etwas Anissäure eine in Wasser, Weingeist, Aether und Natronlauge unlösliche Masse erhalten, welche als *Anishumin* bezeichnet wird. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{18}H_{14}O_3$. welche sich in folgender Weise ableiten läfst :

$$2\,C_8H_8O_2 + C_2H_3ClO = HCl + H_2O + C_{18}H_{14}O_3.$$

Die Constitutionsformeln der erwähnten Körper lassen sich von denen der Stilbenreihe, durch Vertretung von H im Benzolkern durch CH_3 herleiten, wofür Rossel folgende von Städeler aufgestellte Formeln anführt, Welcher sie mit den Aethylenverbindungen vergleicht (vgl. S. 498) :

Aethylen	Aethylenoxyd	Aethylenalkohol	Glycolaldehyd
CH_2	$O\left\{\begin{array}{l}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{array}\right.$	$CH_2 . OH$	$CH_2 . OH$
‖		|	|
CH_2		$CH_2 . OH$	COH

Stilben	Desoxybenzoïn	Hydrobenzoïn	Benzoïn
$C(C_6H_5)_2$	$O\left\{\begin{array}{l}C(C_6H_5)_2\\ \vert \\ CH_2\end{array}\right.$	$C(C_6H_5)_2 . OH$	$C(C_6H_5)_2 . OH$
‖		|	|
CH_2		$CH_2 . OH$	$COH.$

Acetone.

Der ausführlichen Abhandlung von C. Friedel (1) über Acetone und Aldehyde, deren wichtigste Resultate schon in früheren Berichten mitgetheilt wurden, entnehmen wir noch folgende neue Angaben.

Das durch Behandlung von Aceton mit Natriumamalgam neben Isopropylalkohol stets auftretende *Pinakon* $C_{12}H_{14}O_2$ destillirt bei vorsichtig geleiteter Rectification zwischen 175 bis 190°, wird zunächst als Flüssigkeit erhalten (im Zustand der Ueberschmelzung), erstarrt aber beim Reiben mit einem Glasstab, wobei sich seine Temperatur auf 42° erhöht. Die Krystallwasserverbindung $C_{12}H_{14}O_2$

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 310 bis 407.

Acetone.

$+ 6 H_2O$ krystallisirt in Blättchen des quadratischen Systems. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffgas in der Kälte giebt es ein chlorhaltiges Product, woraus durch Kali ein ätherisch und campherartig riechendes Oel (1) von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ abgeschieden wird.

Phosphorchlorid wirkt heftig auf Pinakon ein und bildet, wie es scheint, einen Körper von der Formel $C_6H_{12}Cl_2$, der aber bei der Destillation sich theilweise zersetzte. Durch Natrium scheint es in ein Hexylen verwandelt zu werden. Friedel giebt hiernach dem Pinakon folgende Formel : $\begin{array}{l}(H_3C)_2-C-OH \\ \qquad\quad\;\; | \\ (H_3C)_2-C-OH\end{array}$ und betrachtet es als ein Isoglycol.

Durch Behandlung von *Methyl-Butyryl* $CH_3 . C_4H_7O$, welches durch Destillation einer Mischung von butters. und essigs. Kalk als eine zwischen 105 und 115° siedende Flüssigkeit von 0,837 spec. Gew. bei 0° erhalten wurde, mit Natrium (in Gegenwart von etwas Wasser), stellte Friedel einen *Isamylalkohol* $C_5H_{12}O$ dar, der bei 120 bis 123° siedete und im Geruch dem Methylbutyryl glich. Seiner Bildungsweise nach erhält er die Formel : $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH_2 . CH_3$. Friedel vermuthet, dafs er mit dem von Wurtz aus Aethylallyl (2) dargestellten Alkohol identisch ist. Das daraus dargestellte Jodid $C_5H_{11}J$ kochte bei 145 bis 147°. Durch Einwirkung auf essigs. Silber wurde hieraus, neben bei 40° siedendem Amylen, ein bei 130 bis 135° siedender essigs. Amyläther $C_5H_{11}O . C_2H_3O$ von angenehmem ätherischem Geruch erhalten.

Neben diesem Alkohol entstand auch ein *Pinakon*, das bei 220 bis 225° siedete, aber nicht rein erhalten wurde. Das *Butyron* wird durch nascirenden Wasserstoff in einen

(1) Vgl. Fittig, Jahresber. f. 1859, 347 Note. — (2) Jahresber. f. 1863, 446.

Alkohol verwandelt, dessen Jodid $C_7H_{15}J$ gegen 185° siedet.

Aceton.

J. Wislicenus (1) theilt vorläufig einige bei der Behandlung von Aceton mit Schwefelphosphor P_2S_3 erhaltene Resultate mit. Beide wirken energisch auf einander ein, doch unterstützt man zuletzt die Reaction durch Erwärmen im Wasserbad. Man erhält zwei Schichten, deren obere durch fractionirte Destillation eine als *Duplosulfaceton* bezeichnete Flüssigkeit von der Formel $C_6H_{12}S_2$ liefert. Es siedet bei 183 bis 185° (corr.), hat die Dampfdichte 5,08, bringt auf der Haut Brennen hervor und giebt die Augen heftig angreifende Dämpfe. Es ist nicht mit Wasser, aber mit Weingeist oder Aether mischbar. Mit Quecksilberchlorid giebt es einen voluminösen weifsen Niederschlag.

Die untere Schichte, die bei obiger Reaction entstand, besteht hauptsächlich aus ätherartigen Verbindungen der phosphorigen Säure und etwas Duplosulfaceton.

Säuren.
Verwandlung der Fettsäuren in Alkohole.

Bei der Einwirkung von trockenem Natriumamalgam auf ein Gemenge von Fettsäuren mit den Chloriden derselben Säureradicale erhielt A. Saytzeff (2) die zugehörigen Alkohole. So z. B. aus Essigsäure und Acetylchlorid Aethylalkohol. Er führt vorläufig an, noch Propyl- und Butylalkohol auf diese Weise dargestellt zu haben. Linnemann (3) hat diese Umwandlung schon früher ausgeführt unter Anwendung von Natriumamalgam und Säureanhydriden.

Chlorkohlensäureäther.

V. Meyer (4) erhielt durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf eine alkoholische Lösung von

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 324. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 551. — (3) Jahresber. f. 1868, 413. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 297; Zeitschr. Chem. 1869, 542.

Natriumsulfid eine als *Dicarbothionsäure - Aethyläther* $S\left\{\begin{matrix}CO_2 . C_2H_5\\CO_2 . C_2H_5\end{matrix}\right.$ bezeichnete Verbindung. Sie scheidet sich auf Zusatz von Wasser als farbloses Oel, von characteristischem Geruch ab, siedet bei 180⁰ unter theilweiser Zersetzung und wird von Barytwasser, sowie von weingeistiger Kalilösung, unter Fällung der Carbonate und Auftreten des Geruchs nach Schwefeläthyl zerlegt.

Fette Säuren im Holzessig.

Barré (1) hat unter den bei der trockenen Destillation des Holzes auftretenden Säuren, neben der in gröfster Menge vorhandenen Essigsäure, kleine Quantitäten von *Ameisensäure*, gröfsere von *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure* und *Capronsäure* nachgewiesen. Die schwierig krystallisirende Mutterlauge des essigs. Natrons schied auf Zusatz von Schwefelsäure die Säuren in Gestalt einer ölartigen Schichte ab. Sie wurden in Aethyläther übergeführt, diese durch fractionirte Destillation getrennt und die einzelnen Portionen mit Barythydrat zersetzt. Durch die Barytbestimmung der krystallisirten Salze wurde die Natur der Säuren festgestellt.

Ameisens. Bleisalze.

E. Barfoed (2) berichtet über die *Bleisalze der Ameisensäure*. Er fand, dafs das *neutrale* Salz in ungefähr 63 Th. kaltem Wasser und $5^1/_2$ Th. kochendem Wasser löslich ist. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser verliert es einen Theil seiner Säure. Die *basischen* Salze, welche sämmtlich in Wasser löslich sind und *kein* Krystallwasser enthalten, wurden aus neutralem Salz durch Erwärmen der wässerigen Lösung mit der zu ihrer Bildung nöthigen Menge von Bleioxyd dargestellt. Das *zweifach-basische Salz* $PbO . (CHO_2)_2Pb$ wurde in farblosen glänzenden Krystallnadeln von alkalischer Reaction erhalten. Es

(1) Compt. rend. LXVIII, 1222; Zeitschr. Chem. 1869, 445; Chem. News XX, 125. — (2) Aus Kong. Danske Videnskabernes Selskabs Oversigter in J. pr. Chem. CVIII, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1870, 272; Chem. Centr. 1870, 171; Bull. soc. chim. [2] XIII, 513.

Ameisens. Bleisalze.

löst sich in $58^1/_2$ Th. kaltem und in 10 Th. kochendem Wasser; in Weingeist ist es ganz unlöslich. Das *dreifach-basische Salz* $2\,PbO(CHO_2)_2Pb$ bildet dünne, oft haarfeine, seidenglänzende Nadeln, löst sich in ungefähr 25 Th. kaltem und $7^1/_2$ Th. kochendem Wasser. Durch Weingeist wird es aus der Lösung gefällt. Nach langem Zusammenstehen einer Lösung von ameisens. Blei mit Bleioxyd enthielt dieselbe auf 1 Aeq. Ameisensäure 4 Aeq. Bleioxyd. Ebenso zeigte der beim Kochen von dreifach-basischem Bleisalz mit Bleioxyd entstandene Niederschlag, neben unverändertem Bleioxyd, farblose nadelförmige Krystalle von vierfach-basischem Bleisalz $3\,PbO(CHO_2)_2Pb$, welche in kaltem Wasser, wenn auch schwerer als die vorhergehenden Salze, löslich waren (in etwa 90 Th.). Durch Weingeist wird es aus der Lösung gefällt.

Setzt man eine Lösung von zweifach-basisch-ameisens. Blei zu einer warmen Lösung von schwefels. Natron, so entsteht ein weißer, voluminöser, krystallinischer Niederschlag $PbO.SO_4Pb$, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Beim Erhitzen schmilzt er, wird gelb, beim Erkalten aber wird er weiß. Aehnlich wie das schwefels. Natron verhält sich das selens. Natron.

Monobromessigsäure.

Durch Erhitzen von Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ (1 Mol.) und Brom (1 Mol.) mit dem gleichen Volum Wasser erhielt W. Glöckner (1) neben Kohlensäure, Bromwasserstoff und einer schwarzen kohligen Masse nur wenig des erwarteten *Bromäthylenbromids* $C_2H_3Br_3$. Dieses wird am zweckmäßigsten dargestellt, indem man in einem Gasentwickelungsgefäß 16 Th. Kalihydrat in 80 Th. Alkohol löst, auf 0° abkühlt, 46 Th. Aethylenbromid auf einmal hinzusetzt, die Kältemischung entfernt und dann das allmälig

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 107 im Ausz. aus Dessen Inaugural-Dissertation. Marburg 1869; Chem. Centr. 1870, 384; Zeitschr. Chem. 1870, 121; Bull. soc. chim. [2] XIII, 429.

sehr gleichmäfsig sich entwickelnde Bromäthylen Θ_2H_3Br in 30 Th. Brom, unter Wasser geschichtet, eintreten läfst. Der Siedepunkt des gereinigten Monobromäthylenbromids $\Theta_2H_3Br_3$ wurde bei 188° beobachtet. Diese Verbindung wird durch Erhitzen mit dem 3- bis 4-fachen Volumen Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180° ungemein schwer angegriffen. Wendet man statt des Wassers absoluten Alkohol an, so bildet sich sehr leicht eine bei etwa 27° siedende dünne Flüssigkeit, bestehend aus Aether und Bromäthyl, letzteres als Hauptproduct; aufserdem noch ein bromhaltiger Körper von dem Siedepunkt 27°, vielleicht $\Theta_2H_3Br\Theta$, entsprechend der Gleichung :

Monobromessigsäure.

$$\Theta_2H_3Br_3 + \Theta_2H_5 . \Theta H = BrH + \Theta_2H_5Br + \Theta_2H_3Br\Theta.$$

Diese Verbindung liefert bei Zusatz einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Ammoniak und wenig Alkohol nach dem Stehenlassen eine leicht lösliche, in schönen Prismen krystallisirende Verbindung.

Beim Erhitzen von Bromäthylenbromid (2 Mol.) mit Barythydrat (1 Mol.) nebst Weingeist auf 150° liefert es Acetylen und Bromacetylen, bei Luftzutritt aber auch *Monobromessigsäure*. Diese Säure entsteht leicht, wenn eine Lösung von gebromtem Acetylen in Weingeist der Luft ausgesetzt wird :

$$\Theta_2HBr + \Theta + H_2\Theta = \Theta_2H_3Br\Theta_2.$$

Die feste Modification des Dibromäthylens $\Theta_2H_2Br_2$ wird beim Erhitzen mit Wasser oder Weingeist auf 180° nur etwas bräunlich gefärbt.

Thiacetsäure.

Lukaschewicz (1) beschreibt einige Versuche, die Er mit *Thiacetsäure* angestellt hat. Die Aethylverbindung derselben, dargestellt aus Natriummercaptid und Acetylchlorid, bei 117° siedend, wurde tropfenweise zu gekühlter Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew. mit dem gleichen Volum

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 642; Bull. soc. chim. [2] XII, 277.

Thiacetsäure. Wasser verdünnt) gebracht. Nach Beendigung der ruhig verlaufenden Reaction und dem Eindampfen im Wasserbad hinterblieb *Aethylsulfosäure*. Das *Thiacetanhydrid* $(C_2H_3O)_2S$, dargestellt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumsulfid, eine bei 121° siedende gelbliche Flüssigkeit, gab dagegen nach dem Eintragen in rauchende Salpetersäure nur Essigsäure und Schwefelsäure. Jodäthyl oder Acetyljodid wirkten weder bei 100° noch bei 150 bis 180° auf Thiacetanhydrid ein.

Natriumäthylat und Essigäther. Die Krystalle, welche man bei Einwirkung von Natrium auf Alkohol erhält und für welche A. Geuther und E. Scheitz (1) die Zusammensetzung $NaC_2H_5O, 2C_2H_6O$ angeben, enthalten nach J. A. Wanklyn (2) auf 1 Mol. Natriumäthylat 3 Mol. Alkohol. Sie vertragen eine Temperatur von 100° ohne Alkohol zu verlieren. Sie sind dabei geschmolzen und bleiben, so lange die Luft abgeschlossen ist, ganz farblos. Bei auch nur geringem Luftzutritt färben sie sich braun. In Aether sind sie nicht leicht löslich. Bei stärkerem Erhitzen (bis 200°) geben sie, wenn auch nicht leicht, allen Alkohol aus. Die Verbindung verträgt selbst eine Temperatur von 290°. Das entstandene *Natriumäthylat* NaC_2H_5O ist unschmelzbar, schwimmt auf Aether, in dem sich zwei bis drei Tausendstel lösen. Mit Essigäther tritt zunächst Verbindung ein, alsdann zwischen 100 und 200° reichliche Alkoholentwicklung unter Bildung von *essigs. Aethylennatrium* nach der Gleichung:

$$C_2H_4NaOH + C_2H_5O \cdot C_2H_3O = C_2H_4Na'''OC_2H_3O + C_2H_6O \text{ (3).}$$

Die neue Verbindung (deren Reindarstellung und Eigenschaften nicht beschrieben werden) ist isomer mit dem

(1) Jahresber. f. 1868, 414. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVII, 117; Ann. Chem. Pharm. CL, 200, 206; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 64; Chem. News XIX, 102; XX, 293; J. pr. Chem. CVII, 260; Bull. soc. chim. [2] XII, 255. — (3) Wanklyn's Schreibweise; nach Geuther (Jahresber. f. 1868, 512) entsteht hierbei äthyldiacets. Natron.

butters. Natron, liefert aber beim Behandeln mit Wasser Alkohol nach der Gleichung :

Natriumäthylat und Essigäther.

$$\left.\begin{matrix}NaC_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}Na\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + C_2H_6O.$$

In gleicher Weise verhalten sich die homologen Glieder der Fettsäurereihe; es wurde so valerians. Aethylennatrium und valerians. Amylennatrium dargestellt. Ihrer Bildungsweise zufolge glaubt Wanklyn das *Natriumäthylat* ($C_2H_4Na . OH$) als Oxydhydrat eines neuen organometallischen Radicals *Aethylennatrium* auffassen zu müssen. Er nimmt weiter Natrium dreiwerthig an und giebt dem Natriumäthylat die Constitutionsformel $Na'''\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\OH\end{matrix}\right.$ den abgeleiteten Producten $Na'''\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$ u.s.w. Als weitere Stütze dieser Ansicht dienen Ihm die Doppelverbindung des *Zinkäthyls mit Natriumäthyl* $Na'''\left\{\begin{matrix}C_2H_5 . Zn(C_2H_5)\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ sowie das *Natriumtriacetyl* (1) $Na'''(C_2H_3O)_3$.

H. Wichelhaus (2) knüpft hieran die Bemerkung, dafs die Argumente zur Annahme eines dreiwerthigen Natriums in diesen Beispielen nicht mafsgebend seien. Die Gruppe C_2H_4Na sei einwerthig, wenn Na einwerthig ist, die Vereinigung des Zinkäthyls mit Natriumäthyl sei eine sogenannte moleculare und das Natriumtriacetyl nach den Versuchen von Frankland und Duppa (3) natracetonkohlens. Aethyl. Die von letzteren Chemikern studirte Einwirkung von Jodäthyl hätte an Stelle des erhaltenen äthylacetonkohlens. Aethyls nach der Wanklyn'schen Auffassung 3 Molecule Methyläthylaceton liefern müssen.

In einer späteren Mittheilung (4) entwickelt J. A.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 510. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 65. — (3) Jahresber. f. 1865, 306. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 91, 118; Phil. Mag. [4] XXXVII, 175, 358; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 425.

Natriumäthylat und Essigäther.

Wanklyn Seine Ansichten über die Bildung der von Frankland und Duppa (1) bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther und darauf folgende Behandlung mit Jodäthyl erhaltenen Producte. Zuerst setze sich der Essigäther mit dem Natrium in Natriumtriacetyl und Aethernatron um (2):

$$4 Na + 3 (C_2H_5O . OC_2H_3) = 3 C_2H_5NaO + (C_2H_3O)_3Na.$$

Dann finde zwischen dem überschüssigen Essigäther und einem Theil des Natriumtriacetyls die oben beschriebene Umsetzung in Essigsäure-Aethylennatrium und Alkohol statt. Dieses Gemenge, nebst überschüssigem Essigäther, bilde die bienenwachsartige Substanz von Frankland und Duppa. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Gemenge entstehe aus dem Natriumtriacetyl das von Frankland und Duppa als Aethylacetonkohlensäure-Aether bezeichnete Product $C_8H_{14}O_3$. Aus dem Essigsäure-Aethylennatrium aber entstehe durch Einwirkung von Jodäthyl die Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ (Diäthylacetonkohlensäureäther von Fr. u. D.) nach folgender Gleichung:

$$2 (C_4H_7NaO_2) + 2 C_2H_5J = 2 NaJ + C_2H_6O + C_{10}H_{18}O_3.$$

Endlich giebt Wanklyn für die von Geuther (3) beobachtete Bildungsweise des Buttersäureäthers durch Einwirkung von Aethylacetonkohlensäureäther auf Aethernatron (und Essigäther) folgende Gleichung:

$$C_8H_{14}O_3 + C_2H_5NaO = \underset{\text{Essigs. Aethylennatrium}}{C_4H_7NaO_2} + \underset{\text{Buttersäureäther}}{C_6H_{12}O_2}.$$

Wanklyn hofft aus der analogen Reaction mit der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ den von Frankland und Duppa beobachteten Capronsäureäther zu erhalten.

(1) Jahresber. f. 1865, 304. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 509. — (3) Jahresber. f. 1868, 515.

Es wäre nun zunächst von Interesse, das von Wanklyn bei diesen Reactionen stets in Rechnung gezogene Essigsäure-Aethylennatrium, das in seiner Zusammensetzung mit dem von Frankland und Duppa gleichfalls nur angenommenen *Natriumessigäther* $CH_2Na . CO . OC_2H_5$ übereinstimmt, genauer kennen zu lernen. Der ganze Unterschied zwischen beiden Auffassungen ist der, dafs Wanklyn in dem *Aethyl*, Frankland und Duppa in dem *Acetyl* eine Vertretung von Wasserstoff durch Natrium annehmen.

Chloressigäther und Natracetäther.

In der Voraussetzung, dafs durch Einwirkung des Natriums auf Essigäther neben anderen Verbindungen auch, wie Frankland und Duppa (1) annahmen, Natracetsäureäther $CH_2NaCO . OC_2H_5$ gebildet werde, hat A. Noeldecke (1) auf die Lösung des Natriums in Essigäther so viel Monochloressigäther wirken lassen, dafs das darin enthaltene Chlor zur Sättigung des angewendeten Natriums hinreichte, indem Er annahm, dafs hierbei Bernsteinsäure entstehen werde. Die Reaction erfolgte mit grofser Heftigkeit. Die durch Behandlung mit Natronlauge aus den Aethern entstandenen Natronsalze waren alsdann in Weingeist theils leicht, theils schwerer löslich. Aus dem schwerer löslichen Theil erhielt Noeldecke *Bernsteinsäure*, deren Schmelzpunkt bei 180° beobachtet wurde. Ein Theil der Säure erfordert 16,9 Theile Wasser von 18° zur Lösung [nahe übereinstimmend mit der Angabe von Carius (2) und von Berthelot (3)]. Zur Controle wurden das Silber-, Blei- und Barytsalz dargestellt und mit den Salzen der gewöhnlichen Bernsteinsäure übereinstimmend gefunden.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 224; Chem. Contr. 1869, 385. — (2) Jahresber. f. 1866, 564 (Note). — (3) Berthelot giebt an (Compt. rend. LXIX, 406), dafs 1 Th. Bernsteinsäure bei 15° in 16,4 Th. Wasser löslich ist.

Chloressigäther und Natracetäther.

Die Entstehung der Bernsteinsäure erklärt Noeldecke nach folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Chloressigäther}}{\begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}} + \underset{\text{Natracetsäureäther}}{\begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ | \\ CH_2Na \end{matrix}} = \underset{\text{Bernsteinäther}}{\begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}} + NaCl.$$

Der leichter lösliche Theil, der bei der Zerstörung der Aetherarten mit Natronhydrat erhalten wurde, enthielt unter anderen Producten eine von A. Noeldecke als *Acetylopropionsäure* bezeichnete Säure. Zur Gewinnung derselben wurde der Rückstand von der Verdampfung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure zersetzt, von dem pechartigen Niederschlag abfiltrirt, eingedampft und von Neuem mit Aether ausgezogen. Die noch stark gelb gefärbte syrupartige Säure wurde durch Kochen mit Zinkcarbonat in Zinksalz übergeführt, welches durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Aether zuletzt rein erhalten wurde.

Das *Zinksalz* $(C_5H_7O_3)_2Zn$ bildet blendend weifse, perlmutterglänzende Blättchen. Das reine Zinksalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung der Säure zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erhitzt und darauf direct mit den Carbonaten des Natriums, Calciums, Kupfers und Blei's neutralisirt. Das *Kalksalz* krystallisirte aus alkoholischer Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern, aus Wasser in dendritischen Formen; das *Kupfer-* und *Natronsalz* zeigten eine geringere Krystallisationstendenz; letzteres ist stark hygroscopisch. Das *Bleisalz* ist nicht krystallisirbar Das *Silbersalz* fällt aus einer Lösung des Zink- oder Kalksalzes durch Silbernitrat als blätterig-krystallinischer Niederschlag, welcher bei Abschlufs des Lichtes aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt die nicht krystallisirbare freie Säure Bernsteinsäure. Noeldecke nimmt an, dafs diese Säure, welche als Propionsäure auf-

Chloressigäther und Natracetäther.

gefafst werden kann, in welcher ein Wasserstoffatom durch den Rest Acetyl vertreten ist, sich erst beim Kochen des Gemisches der unreinen Aether mit Natronlauge bilde und zwar aus einem Aether, welcher durch Einwirkung von vorher gebildetem natracetonkohlens. Aethyl auf Chloressigäther nach folgender Gleichung entsteht :

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CHNa\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.CH_2.CO.O.C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. + NaCl$$

Dieser zerfalle bei Einwirkung kochender Natronlauge nach der Gleichung :

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.CH_2.CO.O.C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 3\,NaOH$$

$$= \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_2.CH_2.CO.ONa\end{matrix}\right. + CO(ONa)_2 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Aetherarten.

Js. Pierre und E. Puchot (1) haben einige Aetherarten durch Oxydation von Alkoholen direct dargestellt, andere aus Säuren durch Einwirkung von Alkoholen. Sie fanden folgende Verhältnisse geeignet. 540 Grm. Amylalkohol und 825 Grm. vorher mit dem gleichen Volum Wasser vermischter Schwefelsäure werden kalt vermischt, in einem Becherglas von 4 bis 5 Lit. Capacität mit 2250 Grm. Wasser vereinigt und *allmälig* unter fortwährendem Umrühren 675 Grm. fein gepulvertes chroms. Kali zugesetzt. Das Becherglas wurde aufsen durch kaltes Wasser abgekühlt. Nach beendigter Operation hatte sich oben eine Oelschichte abgeschieden, 85 pC. des angewendeten Alkohols betragend, ein Gemenge von baldrians. Amyläther (4/5), Valeral und Amylalkohol. Durch fractionirte Destillation wurde daraus

(1) Compt. rend. LXIX, 266, 512; Zeitschr. Chem. 1869, 628, 660; Chem. Centr. 1869, 886.

Aetherarten. reiner Baldriansäure-Amyläther gewonnen, dessen Siedepunkt 190° betrug. Spec. Gew. 0,874 bei 0°; 0,832 bei 50°,7; 0,787 bei 100°; 0,740 bei 149°,5; mithin 0,700 bei 190°.

Der nach demselben Verfahren (auf 340 Grm. Alkohol 540 Grm. Schwefelsäure und 400 Grm. chroms. Kali) aus dem Gährungs-Butylalkohol dargestellte *Buttersäure-Butyläther* wurde als angenehm fruchtartig riechende, bei 149°,5 (758 MM. Druck) siedende Flüssigkeit erhalten. Spec. Gew. 0,872 bei 0°; 0,8245 bei 51°,8; 0,776 bei 99°,6; 0,7445 bei 128°,3; mithin 0,721 bei 149°,5.

Der *propions. Propyläther* $C_3H_7O . C_3H_5O$ wurde in analoger Weise dargestellt; man brachte 245 Grm. Propylalkohol zu einer erkalteten Mischung von 540 Grm. Schwefelsäure und 1500 Grm. Wasser, das Ganze in einer Kältemischung abgekühlt, und gab alsdann nach und nach in sehr kleinen Quantitäten 370 Grm. doppelt-chroms. Kali fein gepulvert zu. Der Propionsäure-Propyläther bildet eine klare, farblose, angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, von pikantem Geschmack, constant siedend bei 124°,3 (Normaldruck). Die Ausbeute an rohem Product übersteigt nicht 75 bis 76 pC. des angewandten Gewichts Propylalkohol. In der Salzlösung blieb eine beträchtliche Menge Propionsäure zurück. Der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Aether (Eintragen von 120 Grm. Schwefelsäure in eine Mischung aus 75 Grm. Alkohol und 175 Grm. trockenem propions. Natron unter Vermeidung zu grofser Erwärmung), stimmte mit dem vorhergehend beschriebenen überein. Er siedete zwischen 123,5 und 125°. Spec. Gew. für 0° = 0,903, 51°,27 = 0,857, 100°,6 = 0,795, 108°,34 = 0,785, woraus spec. Gew. bei 124°,75 = 0,7625. Nach Chancel siedet dieser Aether bei 118 bis 120°. *Buttersäure-Propyläther* wurde auf die gewöhnliche Weise unter Anwendung von 378 Grm. trockenem butters. Kali, 180 Grm. Propylalkohol und 295 Grm. gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten. Die Ausbeute beträgt 98 pC. der Theorie. Der Aether ist eine farblose klare Flüssigkeit, von einem

an gewisse Früchte und Pfeffermünze erinnernden Geruch, bei 137°,25 unter 765 MM. siedend. (Nach Chancel bei 139 — 141°). Spec. Gew. bei 0° = 0,88, bei 47°,25 = 0,841, bei 100°,25 = 0,785, bei 128°,75 = 0,753. Die Verhältnisse, welche zur Darstellung des *Baldriansäure-Propyläthers* dienten, waren auf 1 Th. des Propylalkohols 2½ Th. trockenen baldrians. Kali's und 1½ Th. gewöhnlicher Schwefelsäure. Der Aether siedet sehr regelmäfsig bei 157° unter 761 MM. Druck; er ist eine farblose Flüssigkeit von dem spec. Gew. bei 0° = 0,887, bei 50°,8 = 0,8395, bei 100°,15 = 0,7915, bei 113°,7 = 0,776 und demzufolge bei dem Siedepunkt 157° = 0,7255.

Aetherarten.

Propionsäure-Butyläther erhielten von Js. Pierre und Ed. Puchot durch Behandeln von 200 Grm. Butylalkohol und 300 Grm. trockenem propions. Kali mit 275 Grm. Schwefelsäure, welche Sie vorsichtig zusetzten, nachdem jedesmal die entstandene Temperaturerhöhung wieder herabgedrückt worden war. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 336 Grm., während die Theorie 346 erfordert. Der reine Aether siedet bei 135°,7 mit 764 MM. Druck. Er ist vollkommen klar und farblos und besitzt einen sehr angenehmen, dem butters. Propyläther ähnlichen Geruch. Spec. Gew. bei 0° = 0,8934; bei 49°,2 = 0,8445, bei 100°,15 = 0,7903; bei 116°,5 = 0,7705. Bei 135°,7 berechnet sich hieraus das spec. Gew. = 0,7437.

Die Darstellung des *Propionsäure-Aethyläthers* geschieht nach Js. Pierre und Ed. Puchot in der nämlichen Weise, wie bei der Darstellung des *Propionsäure-Butyläthers* beschrieben wurde, unter Anwendung von 448 Grm. trockenem propions. Kali, 200 Grm. gewöhnlichem Aethylalkohol (95°) und 440 Grm. Schwefelsäure. Der Siedepunkt dieses Aethers ist wenig von 100° bei gewöhnlichem Druck unterschieden. Der Aether riecht sehr angenehm, aber betäubend, an gewöhnlichen Essigäther erinnernd. Spec. Gew. bei 0° = 0,9137, bei 45°,1 = 0,863, bei 83° = 0,817 und bei 100° (berechnet) = 0,7944.

Aetherarten.

Der *Ameisensäure-Propyläther* wurde erhalten unter Anwendung von 240 Grm. Propylalkohol, 275 Grm. beinahe trockenem ameisens. Natron und 320 Grm. Schwefelsäure, letztere in kleinen Quantitäten nach und nach eingetragen. Eine farblose klare Flüssigkeit, mit einem an gewisse Birnensorten erinnernden Geruch, wenn sie mit viel Luft gemengt eingeathmet wird. Siedepunkt 82°,5 bis 83°. (Chancel giebt denselben Siedepunkt [82°] an.) Spec. Gew. bei 0° = 0,9197, bei 38°,5 = 0,877, bei 72°,5 = 0,836, woraus als spec. Gew. beim Siedepunkt (82°,7) sich die Zahl 0,8235 ergiebt. *Essigsäure-Propyläther*, in ähnlicher Weise aus 200 Grm. Propylalkohol, 400 Grm. trockenem essigs. Natron und 460 Grm. Schwefelsäure erhalten, ist eine sehr klare, farblose, angenehm riechende, aber betäubende Flüssigkeit, welche bei 103° siedet (Chancel 102°). Das spec. Gew. bei 0° = 0,91, bei 42°,5 = 0,8635, bei 84°,6 = 0,8137 und dem entsprechend bei der Temperatur des Siedepunktes = 0,7903.

Isopropylverbindungen.

Buttersäure-Isopropyläther erhielt R. D. Silva (1) aus butters. Silber und Isopropyljodid. Die Einwirkung beginnt fast sofort. Es ist eine farblose, etwas nach Buttersäure riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 128° bei 755 MM. Dampfdichte = 4,73. Spec. Gew. bei 0° = 0,8787, bei 13° = 0,8652. Der Refractionsindex ist für die gelbe Natriumlinie 1,393. *Valeriansäure-Isopropyläther* siedet bei 142° unter 756 MM. Druck. Dampfdichte gefunden = 5,004. Spec. Gew. bei 0° = 8702, bei 17° = 0,8538. Refractionsindex für die gelbe Natriumlinie = 1,397 gefunden. *Bernsteinsäure-Isopropyläther* wird erhalten durch Zusatz einer Lösung von Isopropyljodyd in wasserfreiem Aether zu getrocknetem bernsteins. Silber. Es ist eine farblose,

(1) Compt. rend. LXVIII, 1476; LXIX, 416; Ann. Chem. Pharm. CLIII, 135; CLIV, 254; Bull. soc. chim. [2] XII, 113, 223; Chem. Centr. 1869, 898; Zeitschr. Chem. 1869, 508, 636.

Isopropylverbindungen.

bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickliche, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, wenig entzündlich, bei höherer Temperatur mit rufsender Flamme und unter Verbreitung reizender Dämpfe brennend. Sein Siedepunkt wurde unter 761 MM. Druck bei 228°, das spec. Gew. bei 0° = 1,009 und bei 18°,5 = 0,997 gefunden. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht; der Refractionsindex ist für die gelbe Natriumlinie 1,418. *Benzoësäure-Isopropyläther* in entsprechender Weise dargestellt, ist eine farblose, sehr angenehm riechende, bezüglich der Löslichkeit, der Consistenz und des Brennens sich der vorhergehenden Aetherart ähnlich verhaltende Flüssigkeit, welche unter 762 MM. Druck bei 218° siedet und das spec. Gew. bei 0° = 1,054, bei 25° = 1,013, und den Refractionsindex für die zwischen Roth und Orange liegenden Strahlen = 1,496 ergab. *Salpetrigsäure-Isopropyläther* wurde erhalten aus Isopropyljodid und salpetrigs. Silber (beide Substanzen vorher gut abgekühlt). Diese Aetherart wird durch kohlens. Alkalien zersetzt und wirkt feucht auf Chlorcalcium ein. Sie ist eine entzündliche, schwach gelblich gefärbte, salpetrig riechende Flüssigkeit, die unter 762 MM. Druck bei 45° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0,856 und bei 25° = 0,844 gefunden. *Salpetersäure-Isopropyläther*, durch Einwirkung von Isopropyljodid auf geschmolzenes und gepulvertes salpeters. Silber (Abdestilliren bei möglichst niedriger Temperatur) erhalten, ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr entzündliche und mit weifser, wenig leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, ähnlich riechend wie die anderen Salpetersäure-Aetherarten. Der Dampf explodirt bei stärkerem Erhitzen. Siedepunkt unter gewöhnlichem Luftdruck zwischen 101 und 102°. Spec. Gew. bei 0° = 1,054, bei 19° = 1,036, Refractionsindex für die gelbe Natriumlinie = 1,391 gefunden. Bei mehrtägigem Erhitzen der Verbindung mit überschüssigem Ammoniak konnte ein Gemenge von *Iso-* und *Diisopropylamin* erhalten werden.

Propionylbromid und Jodid.

F. Sestini (1) hat das *Bromid* und *Jodid* des *Propionyls* dargestellt. Ersteres, C_3H_5OBr, erhielt Er durch Behandlung von Propionsäure mit Dreifach-Bromphosphor als rauchende, zwischen 96 und 98° siedende Flüssigkeit, von 1,465 spec. Gew. bei 14°. Eine Mischung von 11,1 Th. Propionsäure und 1,6 Th. Phosphor wurde allmälig mit 19,6 Th. Jod versetzt, die nach einiger Zeit überdestillirende schwärzliche Flüssigkeit über Phosphor rectificirt und das bei 125 bis 135° Uebergehende für sich gesammelt. Die noch schwach gefärbte Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt. Durch Destillation wurde eine bei 127 bis 128° siedende Flüssigkeit erhalten, welche jedoch nur 63 pC. Jod enhtielt. (Der Formel $C_3H_5O . J$ entsprechen 69 pC. Jod).

Valeriansäure.

C. Schacht (2) kam durch zahlreiche Untersuchungen käuflicher Präparate von valerians. Wismuthoxyd zu dem Resultat, dafs sie sämmtlich von einander in der Zusammensetzung sehr abweichen. Die *krystallinische* Verbindung, welche man durch Fällen einer Lösung von salpeters. Wismuthoxyd mit Valeriansäure und kohlens. Natron beim Stehen erhält, entspricht der Formel $2 BiO_3 . C_{10}H_6O_3 + 2 HO$. Das Wasser geht erst bei 120° weg.

Isomerien der Valeriansäure.

W. v. Schneider (3) stellte die gewöhnliche Valeriansäure, welche bis jetzt durch Oxydation des Gährungs-Amylalkohols erhalten wurde, nach dem von Wislicenus (4) angegebenen Verfahren zur Verkettung der Kohlenstoffgruppen aus dem *Jodäthyl* und der Beilstein-schen *β-Jodpropionsäure* synthetisch dar. Die Reactionsgleichung hierfür ist :

$$CH_3 . CH_2J + COOH . CH_2 . CH_2J + 2 Ag = 2 AgJ + COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3.$$

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 468; Zeitschr. Chem. 1869, 661; Chem. Centr. 1869, 1005. — (2) Arch. Pharm. CLXXXIX, 193, 235. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 342. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 215.

Isomeren der Valeriansäure.

Die Darstellung der *β-Jodpropionsäure* geschah mit einigen Abänderungen nach Beilstein's Vorschriften (1), indem zur Oxydation des Glycerins nicht rothe rauchende Salpetersäure angewandt wurde, sondern gewöhnliche concentrirte Säure von dem spec. Gew. 1,345. Das angewandte Glycerin hatte das spec. Gew. 1,1190. Bei Anwendung dieser Verhältnisse und der Vorsicht, die Oxydation in recht engen, hohen Cylindern vorzunehmen, verläuft die Reaction ruhig, ohne daſs Abkühlung nothwendig wird. Die Ausbeute ist so eine ergiebigere. Jodpropionsäure wurde mit Jodäthyl und der doppelten Menge Silber, die theoretisch anzuwenden wäre, 2 bis 3 Stunden zwischen 150 bis 180° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Neben Valeriansäure scheint Adipinsäure und Propionsäureäther entstanden zu sein. Die dargestellten Salze der so erhaltenen Valeriansäure : das Natron- und das Silbersalz sind, wie es scheint, mit denen der gewöhnlichen Valeriansäure vollkommen identisch, ebenso besitzt die Säure den characteristischen Geruch der gewöhnlichen. Die optischen Eigenschaften der synthetisch dargestellten Säure wurden nicht untersucht.

Reduction der Angelicasäure zu Baldriansäure.

M. Ascher (2) führte die Angelicasäure durch achtstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 180 bis 200° vollständig in Baldriansäure über. Die durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte ölige Flüssigkeit wurde beim Schütteln mit Brom nicht verändert. Das Silber- und Barytsalz wurden analysirt.

Natrium und Valeriansäureäther.

Wanklyn hat (3) die Einwirkung von Natrium auf Valeriansäureäther näher untersucht. Er giebt dafür die Reactionsgleichung :

(1) Jahresber. f. 1862, 249. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 685; Zeitschr. Chem. 1870, 216; Chem. Centr. 1870, 19; Bull. soc. chim. [2] XIII, 436. — (3) Ann. Chem. Pharm. CL, 21.

$$Na_2 + 2 \left.\begin{matrix} C_5H_9O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = \underbrace{\left.\begin{matrix} Na \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_5H_9O \\ Na \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_5H_9O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O}_{\text{festes Product.}}$$

$\left.\begin{matrix} C_5H_9O \\ Na \end{matrix}\right\}$ giebt auf Zusatz von Wasser *Polyvaleral*, $nC_5H_{10}O$. Letzteres ist ein blafsgelbes Oel von 0,90 spec. Gew., das bei etwa 215° siedet und bei beschränkter Oxydation nur Baldriansäure zu geben scheint.

Einwirkung schmelzenden Kali's auf Stearolsäure.

Wird, nach S. Marasse (1), *Stearolsäure* $C_{18}H_{32}O_2$ mit einem Ueberschufs von Kalihydrat geschmolzen und die Temperatur so hoch gesteigert, wie diefs ohne Zerstörung der Substanz möglich ist, und läfst man die Einwirkung der Hitze möglichst lange andauern, so erhält man nach dem Abscheiden mit Salzsäure eine feste Säure von dem Schmelzpunkt 53°,5 bis 54° und der Zusammensetzung der *Myristinsäure* $C_{14}H_{28}O_2$. Es ist durch dieses Ergebnifs bewiesen, dafs die Stearolsäure kein substituirtes Acetylen ist, sondern dafs vielmehr im Molecül dieser Säure sich zweimal die Gruppe $C = C$ befindet. In der That gelingt es, die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf das *eine* Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome zu beschränken, indem man bei der ersten Gasentwickelung die Flamme unter dem Apparat entfernt. Man erhält so eine farblose Säure von der Zusammensetzung der Hypogäsäure, welche durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt, bei 21° schmilzt und bei 17° erstarrt und an der Luft sich leicht oxydirt. Es ist nicht entschieden, ob die neue Säure mit Hypogäasäure identisch ist. Da man, wie Schröder (2) gezeigt hat, aus letzterer Säure eine Säure $C_{16}H_{28}O_2$ darstellen kann, so wäre diefs ein Weg, eine neue Oelsäure $C_{14}H_{26}O_2$ zu erhalten.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 359; Zeitschr. Chem. 1869, 571. — (2) Jahresber. f. 1866, 325.

Glycolsäure.

A. Krupsky (1) erhielt bei der trockenen Destillation der *Glycolsäure*, wobei diese zuerst auf 120°, dann mehrere Stunden auf 160°, zuletzt tagelang auf 200 bis 220° erhitzt wurde, einen verkohlten Rückstand und neben destillirter Glycolsäure ein starres Sublimat, das sog. *Dioxymethylen*, aber kein Glycolid.

In Betreff der Darstellung des *Lactids* aus Milchsäure bemerkt Krupsky, daſs eine Temperatur von 210 bis 215° ausreiche,, daſs es aber für eine gute Ausbeute (25 pC.) wesentlich sei, in möglichst flachen Gefäſsen und bei nur allmälig gesteigerter Temperatur die Zersetzung vorzunehmen. Das Lactid kann durch freiwillige Verdunstung aus seiner alkoholischen Lösung wieder krystallisirt erhalten werden.

Chlorid der Aethylglycolsäure.

L. Henry (2) hat das *Chlorid* der *Aethylglycolsäure* $C_2H_5O . CH_2 — COCl$ dargestellt und theilt darüber Folgendes mit. Die bei 206 bis 207° siedende Aethylglycolsäure wird von Phosphorchlorür in der Kälte nicht angegriffen; bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Salzsäure und die Hauptmasse destillirt bei 110 bis 115° über. Durch Rectification wird hieraus das reine Chlorid als eine bei 127 bis 128° siedende farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von angreifendem Geruch erhalten. Spec. Gewicht 1,145 bei 1°. In Wasser löst es sich allmälig unter Zersetzung; auf Weingeist und Ammoniak wirkt es heftig ein.

β Oxypropionsäure.

N. Socoloff (3) hat die aus der *β-Jodpropionsäure* (aus Glycerinsäure dargestellt) durch Kochen mit Silberoxyd entstehende, der *Milchsäure* isomere Säure untersucht. Er lieſs hierbei das Silberoxyd im Ueberschuſs nur kurze Zeit einwirken, fällte mit Salzsäure das gelöste Silber aus und

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 178; Bull. soc. chim. [2] XII, 375. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 276; Zeitschr. Chem. 1869, 479; Instit. 1869, 279. — (3) Ann. Chem. Pharm. CL, 167; Zeitschr. Chem. 1869, 423; Bull. soc. chim. [2] XII, 379.

β-Oxypropionsäure.

sättigte mit kohlens. Zinkoxyd. Durch Vermischen der concentrirten Lösung mit dem doppelten Volum warmen starken Weingeists wurden dünne nadelförmige Krystalle abgeschieden, von welchen Socoloff annimmt, dafs sie *hydracryls. Zink* seien, während die Hauptmenge des Zinksalzes nicht krystallisirte. Das amorphe Zinksalz wurde in Kalksalz verwandelt, und dieses nach langem Stehen in Krystallen erhalten, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, in prachtvoll ausgebildeten, grofsen Krystallen, anscheinend des rhombischen Systems anschossen. Zur Gewinnung des Salzes fällt man zuerst durch Weingeist aus der unreinen Lösung fremde Stoffe, filtrirt und läfst ruhig stehen, worauf die Krystallisation allmälig eintritt. Die Krystalle sind luftbeständig, verlieren aber über Schwefelsäure vollständig ihr Krystallwasser. Die wasserhaltigen Krystalle backen bei 50° zusammen; das wasserfreie Salz verändert sich nicht bei 140°, schmilzt bis 145° erhitzt und schwillt in höherer Temperatur auf, indem es zunächst hauptsächlich Wasser verliert. Die im Wasserbad zum Syrup eingedampfte wässerige Lösung krystallisirt nur ganz allmälig. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C_3H_5CaO_3 + H_2O$. Aus dem amorphen Zinksalz wurde ebenso das *Barytsalz* dargestellt, welches zunächst amorph, nach Verlauf einiger Tage in Gestalt einer dichten krystallinischen Masse erhalten wurde, welche iu Wasser sehr leicht löslich ist. Das aus dem krystallisirten Kalksalz dargestellte *Bleisalz* wurde zuerst in amorphem Zustand erhalten, verwandelte sich aber im Verlauf von Monaten in eine krystallinische Masse, welche aus der wässerigen Lösung unmittelbar wieder krystallisirte. In Wasser ist es auch in der Kälte sehr leicht löslich, in starkem Weingeist nur in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Durch die erwähnten Eigenschaften der Salze ist die Säure daher verschieden von der Gährungsmilchsäure, der Fleichmilchsäure und der Methylglycolsäure, welche sämmt-

β-Oxypropionsäure.

lich für sich und in ihren Salzen isomer sind. Auch die Angabe von Wislicenus, dafs diese Säure ein gut krystallirendes Natronsalz gebe, unterscheidet sie von den Milchsäuren. Socoloff hält hiernach obige Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure für den ersten *Aldehyd des Glycerins* und giebt ihr den Namen *Glycerin-Aldehydsäure*. Die Hydracrylsäure, deren Existenz Er aufrecht erhält, sei ein Anhydrid dieser Säure $(C_3H_6O_3)_4 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$, die β-Jodpropionsäure aber ein Jodid der Glycerin-Aldehydsäure.

J. Wislicenus (1) bemerkt hierzu, dafs diese Ansicht unhaltbar sei; denn die aus β-Propionsäure durch Silberoxyd entstehende Säure werde durch Silberoxyd nicht in Glycerinsäure übergeführt, sondern zunächst in *Carbacetoxylsäure*; durch Wasserstoff im statu nascendi gehe sie nicht in Glycerin über; endlich werde aus ihr durch Jodwasserstoff leicht β-Jodpropionsäure regenerirt. Allerdings zeigten die Salze dieser Säuren bedeutende Abweichungen von der Gährungs- und der Fleischmilchsäure, so dafs eine neue Untersuchung, namentlich der letzteren Säure, nothwendig sei. Das *Zinksalz* der Fleischmilchsäure liefs sich durch starken Weingeist in ein schwer lösliches krystallinisches Salz und ein leicht lösliches amorphes Salz zerlegen. Soweit Wislicenus die Säure letzteren Salzes untersuchen konnte, stimmte sie mit der aus *β-Jodpropionsäure* darzustellenden β-Oxypropionsäure überein. Das schwer lösliche Zinksalz dagegen ist nicht identisch mit dem Zinksalz der Gährungsmilchsäure, sondern enthält 2 Mol. Krystallwasser, wie das Zinksalz der Fleischmilchsäure; doch zeigte es geringere Löslichkeit in Wasser als dieses (1 : 20,5). Während aber die übrigen Milchsäuren ohne Wirkung auf polarisirtes Licht sind, dreht die Säure des krystallisirten Zinksalzes aus dem

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 619.

β-Oxypropionsäure.

Fleisch die Polarisationsebene rechts ($\alpha = 3^0,5$), während ihre Salze das entgegengesetzte Drehungsvermögen (Zinksalz : $\alpha = - 8^0,37$) besitzen.

Wislicenus hebt hervor, dafs hiernach der *erste* Fall vorliege, wo die Zahl der Isomeren die der Structurmöglichkeiten übersteige. Es ist jedoch zu bedenken, dafs das Molecular-Rotationsvermögen ganz unabhängig von der chemischen Structur zu sein scheint, wie denn z. B. bis jetzt kein Grund vorliegt, der uns veranlassen könnte, in der Weinsäure, Antiweinsäure, Traubensäure und der inactiven Weinsäure eine verschiedene Anordnung der Elementar-Atome anzunehmen. Ferner ist aber die Moleculargröfse der Fleischmilchsäure und besonders obiger β-Oxypropionsäure bis jetzt noch ganz unbestimmt und es könnte leicht das Moleculargewicht der einen oder der anderen Säure verdoppelt werden müssen.

Milchsäure-Anhydrid.

N. van der Brüggen (1) erhitzte die durch Einwirkung von 2 At. Brom auf 1 Mol. Propionsäure bei 150° dargestellte, durch Erwärmen im Wasserbad und Stehen über Aetzkalk möglichst von Bromwasserstoff befreite *Brompropionsäure* mit *milchs. Kali* (bei 150° getrocknet) auf 100 bis 120°, und zog hierauf die Masse mit Aether aus. Die Lösung hinterliefs beim Verdampfen eine zähe Masse, welche aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und dadurch als *Milchsäure-Anhydrid* characterisirt wurde, dafs ihre ätherische Lösung bei der Behandlung mit Ammoniakgas ein Gemenge von milchs. Ammoniak und Lactamid gab.

Milchsäure aus Hydracrylsäure.

Die durch Behandlung der wässerigen Lösung von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd entstehende sog. *Hydracrylsäure* Beilstein's (2) hat J. Wislicenus (3) von Neuem untersucht und in der Zusammensetzung mit der

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 338; Chem. Centr. 1869, 973. — (2) Jahresber. f. 1862, 244. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 683; Bull. soc. chim. [2] XII, 278.

Milchsäure übereinstimmend gefunden. Das *Natronsalz* $C_3H_5NaO_3$ schied sich aus der Lösung in kochendem Alkohol krystallinisch ab. Ebenso bestätigte Wislicenus die Angabe von Moldenhauer (1), daſs die Hydracrylsäure auch nach der Behandlung mit Natriumamalgam Salze von der Zusammensetzung der Milchsäure giebt. Namentlich stellte Er obiges krystallisirte Natronsalz auch auf diese Weise dar.

β-Oxybuttersäure.

J. Wislicenus (2) hat eine den früher bekannten Oxybuttersäuren isomere, als *β-Oxybuttersäure* bezeichnete Säure, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Acetyloessigäther* erhalten. Letzteren gewann Er theils nach Geuther's Verfahren (3), theils aber auch durch Zersetzung des festen Products der Einwirkung von Natrium auf Essigäther mit der äquivalenten Menge von Acetylchlorid, Zusatz von Wasser und fractionirte Destillation der abgeschiedenen Aetherschicht. Der Acetyloessigäther, welcher bei 180° destillirte, wurde mit etwas Wasser und Natriumamalgam zusammengebracht, wobei allzustarke Erhitzung durch Abkühlen verhindert werden muſste. Nachdem die Aetherschichte verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert, verdampft und nach völligem Trocknen der Rückstand mit kochendem absolutem Weingeist ausgezogen. Das beim Erkalten sich abscheidende Natronsalz wurde durch Schwefelsäure zersetzt, durch Ausschütteln mit Aether die *Säure* aufgenommen und durch Verdampfen daraus als kaum gefärbter zäher Syrup erhalten. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_4H_8O_3$. Diese *β-Oxybuttersäure* verflüchtigt sich beim Kochen mit den Wasserdämpfen ziemlich leicht und verliert schon bei 120 bis 130° Wasser;

(1) Jahresber. f. 1864, 370. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 205; vorläuf. Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 680; Bull. soc. chim. [2] XII, 377. — (3) Aethyldiacetsäure von Geuther, Jahresber. f. 1865, 302.

β-Oxybuttersäure.

beim Erhitzen für sich liefert sie im Destillat neben einer sauren Flüssigkeit einige Krystalle. Der Rückstand gleicht der sog. wasserfreien Milchsäure.

Das oben erwähnte *Natronsalz* $G_4H_7NaO_3$ bildet Krusten, aus gut ausgebildeten, platten und sehr weichen Krystallen bestehend, die an der Luft zerfliefsen. Das *Silbersalz* $G_4H_7AgO_3$ wurde durch doppelten Austausch in weifsen haarförmigen und verfilzten Krystallen erhalten. Es läfst sich aus lauwarmem Wasser umkrystallisiren Durch Sättigen der Säure mit den Carbonaten wurden noch folgende Salze erhalten.

Kalksalz. Die Lösung trocknet zu einem auch in wasserfreiem Weingeist löslichen Syrup ein; nach dem Trocknen bei 100°, wobei er sich in eine feste krystallinische Masse verwandelt, ist er unlöslich in Weingeist, von der Zusammensetzung $(G_4H_7O_3)_2Ga$. Das *Zinksalz* liefs sich nicht krystallisirt erhalten. Selbst nach dem Erhitzen auf 130° blieb es syrupförmig und erstarrte beim Erkalten glasartig. Auch das *Kupfersalz* bildet eine amorphe dunkelgrüne, in Wasser äufserst leicht lösliche Masse. Das *Bleisalz* wurde gleichfalls nur amorph erhalten. Von der Entstehung der Säure giebt folgende Gleichung Rechenschaft :

Acetyloessigs. Aether β-Oxybuttersäure

$$GH_3.GO.GH_2.GO.OG_2H_5+H_2O+H_2=GH_3.GH(OH).GH_2.GO.OH+G_2H_5.OH.$$

Das bei der trockenen Destillation der β-Oxybuttersäure auftretende krystallinische Product ist nach einer weiteren Mittheilung von J. Wislicenus (1) *Crotonsäure* $G_4H_6O_2$. Es ist in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich; durch Neutralisation mit Ammoniak und Zusatz von Silberlösung wurde ein *Silbersalz* $G_4H_5AgO_2$ erhalten, das in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Der

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 325; Chem. Centr. 1869, 976.

Schmelzpunkt der Säure liegt bei 71 bis 72°, der Siedepunkt wurde bei 180 bis 181° (corr.) beobachtet.

Das *Bleisalz* zeigt ganz das von A. Claus (1) beschriebene Verhalten des crotons. Blei's. Folgende Gleichung erklärt die Umwandlung :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

Oxalsäure.

How (2) findet in dem aus schwefels. Manganoxydul durch Oxalsäure oder oxals. Ammoniak kalt gefällten *oxals. Manganoxydul*, in Uebereinstimmung mit manchen früheren Angaben (3), 26,7 pC., entsprechend 3 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° ganz weggeht, aber zum Theil auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

J. L. W. Thudichum und J. A. Wanklyn (4) zeigen, dafs das *oxals. Silber* nach dem Trocknen bei 110° *wasserfrei* ist.

Kohlens. Aether aus Oxaläther.

Schon im Bericht für 1868, 514 wurde erwähnt, dafs neben Geuther auch Dittmar die Bildung von kohlens. Aether bei der Einwirkung von Aethernatron auf Oxaläther beobachtet habe. Der später erschienenen ausführlichen Mittheilung von W. Dittmar und G. Cranston (5) entnehmen wir Folgendes. 1 Mol. Aethernatron (bei 200° getr.) zersetzt bei der Einwirkung auf überschüssigen Oxaläther 4 Mol. desselben, unter Entwickelung von 3 Mol. kohlens. Aether, 3 Mol. Kohlenoxydgas, etwa 0,4 Mol. Alkohol und weiterer nicht bestimmter Producte. *Aetherkali*, welches nach dem Erhitzen auf 150 bis 180° eine

(1) Jahresber. f. 1864, 337. — (2) Chem. News XIX, 41; Zeitschr. Chem. 1869, 246. — (3) Jahresber. f. 1857, 292; f. 1858, 245. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 292. — (5) Chem. Soc. J. [2] VII, 441; Chem. News XX, 258.

weiſse Masse bildet, liefert sogar über 6 Mol. Kohlensäureäther und Kohlenoxydgas. Sie schlieſsen hieraus, daſs obige Zersetzung zu den katalytischen Erscheinungen gehöre und daſs das Aethernatron unbegrenzte Mengen von Oxaläther in kohlens. Aether und Kohlenoxydgas würde zerlegen können, wenn nicht ein Theil stets durch secundäre Reactionen zerstört würde.

Schwefelbernsteinsäure.

P. Weselsky (1) hat die der Thioessigsäure entsprechende Verbindung der Bernsteinsäure darzustellen versucht, welche Er als *Schwefelbernsteinsäure* bezeichnet. Succinylchlorid mit Phenol im Wasserbad erwärmt, liefert leicht, unter Salzsäureentwickelung, *Succinylphenol* $G_4H_4O_2(G_6H_5O)_2$. Dieses bildet farblose, perlmutterglänzende, bei 118° schmelzende Blättchen. Es siedet unzersetzt bei 330°. In Wasser unlöslich, wird es von siedendem Weingeist, von Aether und Benzol gelöst. Brom verwandelt es unter heftiger Einwirkung in $G_{16}H_{11}Br_3O_4$, welches in kochendem Weingeist schwer löslich ist und in zarten weiſsen Nädelchen krystallisirt. Durch siedende weingeistige Kalilösung zersetzt, wurde daraus neben bernsteins. *Dibromphenol* (nebst Monobromphenol?) erhalten. Eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat wirkt auf Succinylphenol beim Erwärmen im Wasserbad leicht ein. Es scheidet sich *schwefelbernsteins. Kali* $G_4H_4O_2S_2K_2$ in spitzen Nadeln ab, die durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt werden. In Wasser ist es äuſserst leicht löslich und wird auch von Weingeist und Aether leicht gelöst. Die Lösungen zersetzen sich beim freiwilligen Verdunsten und hinterlassen schmierige, lauchartig riechende Rückstände. Auch die frisch bereitete Lösung scheidet mit Metallsalzen Schwefelmetalle ab. Säuren zersetzen sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abschei-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 35; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 518; Chem. Centr. 1869, 861; Zeitschr. Chem. 1870, 60.

dung ölartiger, bald krystallinisch erstarrender Tropfen. Durch Schütteln mit Aether löst man diese auf und erhält beim Verdunsten *Sulfosuccinyl* $C_4H_4O_2S$ in farblosen Krystallen, die bei 31° schmelzen, in Wasser, Weingeist und Aether gleich leicht löslich sind. Es ist geruchlos, schmeckt süfs, hinterher der Bernsteinsäure ähnlich. Mit Bleizucker giebt die Lösung einen erst eigelben, dann braun und beim Erwärmen schwarz werdenden Niederschlag. Silberlösung wird erst weifs gefällt, doch auch dieser Niederschlag schwärzt sich rasch. Kupferlösungen scheiden sogleich Schwefelkupfer ab. Eisenchlorid bleibt anfangs klar, dann entsteht ein milchigweifser Niederschlag. Weselsky giebt dem Sulfosuccinyl die Constitutionsformel $(C_2H_4)(CO)_2S$, womit dessen Verhalten gegen Metalllösungen wenig übereinstimmt.

Schwefelbernsteinsäure.

Brechweinstein.

J. F. Martenson (1) hat einige Verbindungen des Brechweinsteins mit salpeters. Salzen dargestellt (2). Sättigt man eine ziemlich concentrirte Lösung von salpeters. Natron mit gepulvertem Brechweinstein, so bilden sich nach kurzer Zeit grofse Krystalle des Doppelsalzes. Nach der Angabe von Martenson sollen dieselben auf 3 Aeq. salpeters. Natron 5 Aeq. Brechweinstein enthalten; die mitgetheilten Zahlen sprechen jedoch für das Verhältnifs von 2 Mol. Brechweinstein auf 1 Mol. Natronsalpeter. In ähnlicher Weise verhalten sich die salpeters. Salze des Kupfers, Nickels, Blei's, Mangans und der Magnesia. Das Barytdoppelsalz bildet weifse, in Wasser schwer lösliche Krystallschuppen.

Chr. Rump (3) empfiehlt zur Darstellung von Brechweinstein, 100 Th. *wasserfreies* Schwefelantimon mit einer Mischung von 450 Th. roher Salzsäure und $6^3/_4$ Th. Sal-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 20; Arch. Pharm. CLXXXVIII, 198; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 535; N. Rep. Pharm. XVIII, 348. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 287. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 524; Arch. Pharm. CLXXXIX, 207.

petersäure von 1,3 spec. Gew. zu behandeln, die Lösung in viel Wasser zu gieſsen und das abgeschiedene Algarotpulver, nach dem Auswaschen, unmittelbar mit Weinsteinpulver zu erwärmen, dann aber neutrales weins. Kali (etwa die Hälfte der Menge des Weinsteins) unter Erwärmen zuzusetzen.

Borweins. Salze.

A. F. W. Duve (1) theilt ausführlich Seine Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure mit den weins. Salzen mit. Er bestätigte die früheren Angaben, daſs Borsäure sich mit freier Weinsäure nicht verbindet, wohl aber sie modificirt, und in die leicht lösliche, mit Kalk ein lösliches Salz bildende *Isoweinsäure* verwandelt. Der durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure erhaltene *Borsäureweinstein* entspricht dem Aequivalentverhältniſs : $KO.HO.C_8H_4O_{10} + BO_3$, enthält aber trocken 1 Aeq. Wasser weniger. Sättigt man die Lösung desselben mit kohlens. Kali, so erhält man eine Verbindung, die bei 120° getrocknet der Formel $2KO.C_8H_3O_9 + BO_3$ entspricht. Versetzt man eine Lösung von *neutralem* weins. Kali mit Borsäure im Ueberschuſs und fällt wiederholt mit Weingeist, so ist der bei 120° getrocknete Niederschlag nach der Formel $2KO.C_8H_2O_8 + 2BO_3$ zusammengesetzt. Aehnlich den Kalisalzen verhalten sich die *Natronsalze* der Weinsäure gegen Borsäure. Sie werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Weingeist *amorph* gefällt und ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln :

saures monoborweins. Natron	$NaO.HO.C_8H_3O_9, BO_3$
neutrales monoborweins. Natron	$2NaO.C_8H_3O_9, BO_3$
neutrales diborweins. Natron	$2NaO.C_8H_2O_8, 2BO_3$.

Aus Seignettesalz erhält man endlich ein diborweins. Kalinatron. Chlorbaryum bringt in einer Lösung von borweins. Kali einen Niederschlag von der Zusammensetzung $2BaO.C_8H_3O_9, BO_3$ hervor (bei 100° getr.). Der in einer

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 321.

Lösung von diborweins. Kali bewirkte Niederschlag entspricht der Formel $2 BaO . C_8H_2O_8 . 2 BO_3$. *Kalksalze* bringen in den Lösungen der borweins. Salze keinen Niederschlag hervor; auf Zusatz von Kalkwasser fällt weins. Kalk nieder, während durch Alkohol isoweins. Kalk gefällt wird, frei von Borsäure. Die durch Lösungen der schweren Metalle in den borweins. Salzen bewirkten Niederschläge enthalten stets weniger Borsäure als der ursprünglichen Verbindung entspricht, so dafs also hierbei eine Zersetzung stattfindet.

Borweins. Salze.

Versetzt man eine Lösung von weins. Thalliumoxydul mit Borsäure, so erhält man eine dem Borsäureweinstein ähnlich sich verhaltende Verbindung.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des *Boraxweinsteins* (Tartarus boraxatus) brachte Duve zuerst monoborweins. Kali in concentrirter Lösung mit weins. Kalinatron zusammen und bestimmte die Menge des sich abscheidenden Weinsteins. Er stellte ferner fest, dafs bei der Darstellung des Boraxweinsteins aus Weinstein und Borax auf 1 Aeq. des letzteren 2 Aeq. des ersteren gelöst bleiben. Endlich wurde noch durch die Analyse des Präparats die Formel $2 KO, NaO, 2 BO_3, C_{16}H_7O_{19}$ gefunden und diese aufgelöst in

$$2 KO, BO_3, C_8H_3O_9 + NaO . HO . BO_3, C_8H_3O_9,$$

wonach dieselbe ein Doppelsalz von neutralem und saurem monoborweins. Alkali darstellt. Duve spricht sich noch dahin aus, dafs die Borsäure nicht als Basis in diesen Salzen fungire, sondern mit der Weinsäure eine Doppelsäure bilde.

Nach der jetzt gebräuchlichen Schreibweise würde man folgende Formeln annehmen müssen:

Monoborweins	Salze	Diborweins. Kali
CO . OK	CO . OK	CO . OK
|	|	|
$CH . BO_2$	$CH . BO_2$	$CH . BO_2$
|	|	|
CH . OH	CH . OH	$CH . BO_2$
|	|	|
CO . OH	CO . OK	CO . OK.

Isocitronsäure.

Nach einer Mittheilung Rochleder's (1) erhielt Er bei der Behandlung von *Citronsäure* in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam eine ihr isomere, als *Isocitronsäure* bezeichnete Säure, von der übrigens nur angegeben ist, dafs sie in dünnen, sehr langen, fächerförmig angeordneten Krystallen anschiefse.

Adipinsäure.

Schon Crum-Brown (2) hat die Adipinsäure aus der Schleimsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Später erhielt Bode (3) aus der Säure $ϴ_6H_4Cl_2ϴ_4$, welche sich bei Behandlung der Schleimsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid bildet, durch Einwirkung von Zink oder Natriumamalgam die Muconsäure $ϴ_6H_8ϴ_4$, welche Er nicht weiter in Adipinsäure $ϴ_6H_{10}ϴ_4$ überführen konnte. L. Marquardt (4) ist dieses durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mit wenig Wasser übergossene Muconsäure gelungen. Man läfst sie einige Stunden unter häufigem Umschütteln in der Wärme stehen und schüttelt mit Aether aus, welcher beim Abdestilliren die Adipinsäure hinterläfst.

J. Wislicenus (5) hat die Adipinsäure durch Einwirkung von fein zertheiltem Silber (6) auf die β-Jodpropionsäure erhalten :

$$\frac{\begin{matrix}ϴϴ.ϴH\\ ϴH_2\\ ϴH_2J\end{matrix}}{\begin{matrix}ϴH_2J\\ ϴH_2\\ ϴϴ.ϴH\end{matrix}} + Ag_2 = 2\,AgJ + \begin{matrix}ϴϴ.ϴH\\ ϴH_2\\ ϴH_2\\ ϴH_2\\ ϴH_2\\ ϴϴ.ϴH.\end{matrix}$$

(1) J. pr. Chem. CVI, 320. — (2) Jahresber. f. 1863, 387. — (3) Jahresber. f. 1864, 399. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 385; Zeitschr. Chem. 635. — (5) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 220; vorl. Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 680; Bull. soc. chim. [2] XII, 378. — (6) Das hierbei verwendete, von Wislicenus als „moleculares" bezeichnete Silber wurde aus kalt gefälltem Chlorsilber durch Reduction mit reinem Zink, Uebergiefsen mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit Wasser erhalten.

Die aus Glycerinsäure dargestellte *β-Jodpropionsäure* wurde mit überschüssigem Silber zuerst auf 100 bis 120°, später bis 160° in offenen Gefäfsen erhitzt. Nach Verlauf einiger Stunden wurde die erkaltete Masse mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Schwefelwasserstoff von etwas Zink befreit und zur Syrupdicke verdampft. Es scheiden sich hierbei körnige Krystallkrusten ab, welche in Ammoniak gelöst und mit essigs. Blei gefällt wurden. Der Bleiniederschlag in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte die reine *Adipinsäure* $C_6H_{10}O_4$ in glashellen Prismen, von dem Schmelzpunkt 148,5 bis 149°. Das *Ammoniaksalz* zeigte die aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit, wie sie Arppe (1) von dem adipins. Salz hervorhebt und die gleiche Krystallform. Seine wässerige Lösung wurde durch Chlorcalcium in der Kälte nicht gefällt, beim Kochen entstand ein krystallinischer Niederschlag. Mit *Cadmiumsulfat* entstand allmälig eine krystallinische Fällung $C_6H_8CdO_4 + 2H_2O$. Das oben erwähnte *Bleisalz* $C_6H_8PbO_4$ ist ein schwerer krystallinischer Niederschlag.

Adipinsäure.

In der Mutterlauge, nach Abscheidung der Krystalle von Adipinsäure, ist noch eine zweite Säure in geringer Menge enthalten, welche man nach einer späteren Mittheilung von J. Wislicenus (2) in gröfserer Menge aus der durch directe Bromirung der Propionsäure darzustellenden *α-Brompropionsäure* durch Behandlung mit Silber- oder Kupferstaub erhält.

Die Darstellung dieser Säure geschieht in gleicher Weise, wie oben beschrieben. Die Säure zeigt nach langem Stehen Anfänge von Krystallisation. Die Zusammensetzung des erst flockig gefällten, bald dichter werdenden Bleisalzes ist $C_6H_8PbO_4$. Die Constitutionsformel dieser Säure ergiebt sich aus folgendem Schema :

(1) Jahresber. f. 1864, 379. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 720.

$$\frac{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ BrCH.CH_3 \end{matrix}}{\begin{matrix} BrCH.CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + Ag_2 = 2\,AgBr + \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}$$

Brenzweinsäure.

Wislicenus verwandelte ferner die Brombuttersäure in *Brenzweinsäure*, indem Er ihren Aether zunächst mit Cyankalium, dann mit Kalihydrat behandelte. Den Schmelzpunkt der krystallisirten Säure fand Er bei 111 bis 112°. Gleichzeitig erhielt Er aber in gröfserer Menge eine *syrupförmige Säure*, deren neutrales Ammoniaksalz mit Zink-, Kupfer-, Cadmium- und Eisenoxydsalzen keine Fällung giebt, wohl aber mit Blei- und Quecksilberoxydsalzen. Sie ist der *Brenzweinsäure isomer*. Er schliefst hieraus, dafs bei der Bromirung der Buttersäure neben der *α-Brombuttersäure* $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$, welche in die syrupförmige *Aethylmalonsäure* $CH_3.CH_2.CH(CO_2H)_2$ übergeführt werden könne, auch gleichzeitig, wenn auch in geringerer Menge, *β-Brombuttersäure* $CH_3.CH.Br.CH_2.CO_2H$ entstehe, welche nach obigem Verfahren *Brenzweinsäure* $CH_3.CH(CO.OH).CH_2.CO_2H$ gebe.

Synthese der Crotonsäure.

Th. Stacewicz (1) hat durch Erhitzen von Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$ mit sog. Chloraceten (2) und Silber im zugeschmolzenen Rohr auf 140° Crotonsäure als ein dickflüssiges, bei 127° siedendes, in Wasser lösliches Oel von schwach aromatischem Geruch erhalten. Es wirkt, auf die Haut gebracht, blasenziehend. Als Bildungsgleichung wird angegeben :

$$C_2H_3ClO_2 + C_2H_3Cl + 2\,Ag = C_4H_6O_2 + 2\,AgCl.$$

Diese Crotonsäure ist von der von Will und Körner aus Cyanallyl dargestellten Crotonsäure verschieden. Ihr *Natronsalz* krystallisirt in geraden Säulen mit recht-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 321; Chem. Centr. 1869, 851; Bull. soc. chim. [2] XI, 359. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 333.

winkeliger Basis. Es ist hygroscopisch. Das *Silbersalz* $C_4H_5AgO_2$ ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in dendritischer Gruppirung. Natrium wirkt auf das Gemenge von Chloraceten und Chloressigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Bei der Einwirkung von Kali darauf bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Essigsäure.

Da indessen, wie die im nächsten Bericht mitzutheilenden Versuche von Kekulé und Zincke (1) gezeigt haben, Chloraceten *nicht* existirt, sondern vielmehr ein Gemenge von Aldehydmodificationen und etwas Salzsäure ist, so bleibt es noch zu ermitteln, wie obige Crotonsäure entstanden ist.

Monochlorcrotonsäure und Salze.

Das bei der Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_5 (2 Mol.) auf (1 Mol.) *Aethyldiacetsäure* $C_6H_{10}O_3$ (von Frankland und Duppa Acetonkohlensäureäther genannt) entstehende Product liefert nach O. Froelich (2), in kaltes Wasser gegossen, zwei neue chlorhaltige Säuren, beide krystallisirt und unter sich isomer, und aufserdem ein Oel, das sich der Hauptsache nach als der Aethyläther jener erweist. Die eine der Säuren schmilzt bei 94°, ist in Wasser sehr leicht löslich und destillirt mit Wasserdämpfen nur schwer über. Sie besitzt die Formel $C_4H_5ClO_2$. Bei der Behandlung ihres Natronsalzes mit Natriumamalgam bildet sich die von Will und Körner zuerst und darauf von Claus aus Cyanallyl dargestellte *feste*, gut krystallisirende *Crotonsäure*. Die andere bei obiger Reaction auftretende *Monochlorcrotonsäure* (wie sie Geuther nennt) liefert, mit Natriumamalgam behandelt, die von Schlippe aus Crotonöl erhaltene *flüssige Crotonsäure*. Sie wurde näher untersucht. Durch wiederholte Destillation mit Was-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 131. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. V, 82; Zeitschr. Chem. 1869, 270; Chem. Centr. 1869, 854; Bull. soc. chim. [2] XII, 360.

Chlorcrotonsäure.

ser von anhängendem Farbstoff befreit, wird sie in weifsen, sehr leichten nadelförmigen Krystallen erhalten. Aus concentrirter wässeriger Lösung scheidet sie sich in farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche aus. Die reine Monochlorcrotonsäure schmilzt bei 59°,5 zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 55°,5 wieder krystallinisch erstarrt. Sie sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet bei 194°,8 (corr.). Sie besitzt einen schwachen stechenden Geruch und sauren Geschmack. Bei 70° löst sie sich in 79 Th. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Das *Kalisalz* $ϴ_4H_4Clϴ_2K + H_2ϴ$ wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlens. Kali und durch allmäliges Abdunsten der Lösung über Schwefelsäure in kleinen farblosen Tafeln und Nadeln erhalten, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Krystalle sind sehr leicht löslich und werden bei längerem Liegen an der Luft feucht, verwittern dagegen über Schwefelsäure. Das *Natronsalz* $2(ϴ_4H_4Clϴ_2Na) + H_2ϴ$ bildet atlasglänzende, oft federförmig aneinander gereihte weifse Krystalle. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, über Schwefelsäure langsam verwitternd. Das *Ammoniaksalz* $ϴ_4H_4Clϴ_2(NH_4) + ϴ_4H_4Clϴ_2 . H + H_2ϴ$ scheidet sich aus der Lösung der Monochlorcrotonsäure in überschüssigem Ammoniak beim Stehen über Schwefelsäure in weifsen krystallinischen Krusten ab. Das *Barytsalz* $ϴ_4H_4Clϴ_2Ba + H_2ϴ$, durch Behandeln der Säure mit kohlens. Baryt erhalten, bildet vierseitige Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Mitunter erscheint es auch in Tafelform. In Wasser leicht löslich. Das *Kalksalz* $2(ϴ_4H_4Clϴ_2Ca) + 3H_2ϴ$ bildet meist hohe Prismen, die leicht verwittern. In Wasser leicht löslich. Das *Magnesiasalz* krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, dünnen Tafeln, die dem monoklinen System angehören.. In Wasser sehr leicht löslich. Es verwittert. Vom Eisen konnte kein gut krystallisirendes Salz erhalten werden, dagegen wohl von den übrigen Metallen der Eisengruppe mittelst

Chlorcrotonsäure.

der betreffenden Carbonate. Das *Nickelsalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Ni + 6\,H_2O$ krystallisirt in regelmäfsig ausgebildeten rhombischen Tafeln von hellgrüner Farbe, die sich in Wasser leicht lösen und über Schwefelsäure rasch verwittern, eine weifslich-grüne Farbe annehmend. Das *Kobaltsalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Co + 6\,H_2O$ bildet ebenfalls einfache rhombische Tafeln von pfirsichblüthrother Farbe und starkem Glanz. Leicht löslich in Wasser. Ueber Schwefelsäure verwittern die Krystalle sehr rasch, indem ihre Farbe in Violett und Blau übergeht. Das *Mangansalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Mn + 2\,H_2O$ bildet meistens farblose rhombische dicke Tafeln, die namentlich auf der Basis sehr stark glänzen. In Wasser leicht löslich, über Schwefelsäure langsam verwitternd, einen schwach röthlichen Schein annehmend. Das *Zinksalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Zn + 2^1/_2\,H_2O$ bildet farblose, glänzende, rhombische Tafeln, welche über Schwefelsäure nicht verwittern und in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das *Thalliumoxydulsalz* $C_4H_4ClO_2Tl + ^1/_2\,H_2O$ wurde in farblosen monoklinen Tafeln erhalten. Das *Bleisalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Pb + 4\,H_2O$, weifse seidenglänzende, ziemlich schwer in Wasser lösliche Nadeln. Mit Kupferoxyd erhält man ein blaues und ein grünes krystallisirtes Salz, letzteres entspricht der Formel $(C_4H_4ClO_2)_2Cu + 1^1/_2\,H_2O$. Mit Quecksilberoxyd und Oxydul giebt die Säure weifse krystallinische Salze. Das *Silbersalz* $C_4H_4ClO_2Ag$ wird durch Fällung, als weifser krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten; im Licht schwärzt es sich. Der *Aethyläther der Monochlorcrotonsäuue* $C_4H_4ClO_2(C_2H_5)$ ist eine farblose ölige Flüssigkeit, von aromatischem Geruch, 1,113 spec. Gew. bei 15°, die bei 161°,4 (corr.) siedet. Der *Methyläther* $C_4H_4ClO_2(CH_3)$ ist ein bei 142° (corr.) siedendes Oel von dem spec. Gew. 1,143 bei 15°, riecht durchdringend ätherisch.

Froelich berührt die Frage nach der Entstehung der Monochlorcrotonsäure aus der Aethyldiacetsäure nicht; ohne weitere Anhaltspunkte ist sie nicht zu entscheiden

und wir geben nur beispielsweise folgende Umsetzungsgleichung :

$$\underset{\text{Aethyldiacetsäure}}{C_6H_{10}O_3} + PCl_5 = \underset{\text{Chlorcrotonsäure}}{C_4H_5ClO_2} + \underset{\text{Aethylchlorid.}}{C_2H_5Cl} + POCl_3$$

Pyroschleimsäuregruppe.

H. Limpricht (1) nimmt in einigen, der Pyroschleimsäuregruppe angehörigen Verbindungen einen aus 2 Mol. Acetylen ableitenden Kern *Tetrol* $\begin{matrix} HC = CH \\ | \quad\quad | \\ HC = CH \end{matrix}$ an. Man könnte auch eine tetraëdrische Gruppirung des Kohlenstoffs hierbei annehmen, die Bindungsverhältnisse würden aber dann andere sein. Das Pyrrol erhält die Constitution $\begin{matrix} HC = C.NH_2 \\ | \quad\quad | \\ HC = CH \end{matrix}$, die Pyroschleimsäure $\begin{matrix} OH.C = C.COOH \\ | \quad\quad | \\ HC = CH \end{matrix}$

Da der Pyroschleimsäureäther direct 4 At. Cl aufnimmt, so wird die Säure in demselben wahrscheinlich in $\begin{matrix} OH.C = C.CO.OH \\ | \quad\quad | \\ Cl_2HC \quad CHCl_2 \end{matrix}$ übergeführt. Der *Mucobromsäure* $C_4Br_2H_2O_3$, welche sich als Endproduct der Einwirkung des Broms auf Pyroschleimsäure bildet, könnte man die Formel geben. $\begin{matrix} OHC = COOH \\ | \quad\quad | \\ BrC = CBr \end{matrix}$.

Die Mucobromsäure entwickelt bekanntlich beim Glühen mit Kalk gebromtes Acetylen. Bezüglich der Constitution der Carbopyrrolsäure, des Carbopyrrolamids und des Furfurols vergleiche man die Originalabhandlung.

Phenakonsäure.

L. Carius (2) hat die Verwandlungen der aus Benzol darzustellenden *Phenakonsäure* (3) näher untersucht.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 211; Zeitschr. Chem. 1869, 599. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 257; kurze Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 729; Bull. soc. chim. [2] XII, 52. — (3) Jahresber. f. 1866, 564.

Phenakonsäure.

Phosphorchlorid wirkt schon in der Kälte leicht ein unter Bildung des *Chlorids* $C_6H_3O_3Cl_3$, welches durch Destillation als farblose dünne Flüssigkeit von scharfem Geruch erhalten wird. Seine Dampfdichte wurde bei 207 bis 227° zu 7,61 gefunden, wonach obige Formel 2 Vol. Dampf (H = 1 Vol.) entspricht. Durch Erhitzen mit überschüssigem Phosphorchlorid auf 160° wird es nicht verändert, durch Wasser rasch in Phenakonsäure und Salzsäure verwandelt. Durch allmäliges Eintragen in Weingeist wurde daraus der bei 225° siedende ölartige *Phenakon-Aethyläther* $C_6H_3O_3(OC_2H_5)_3$ erhalten.

Die Phenakonsäure wird von Natriumamalgam oder verdünnter Jodwasserstoffsäure sehr schwer, von 50 procent. Jodwasserstoffsäure bei 150° sehr leicht und vollständig in *Bernsteinsäure* verwandelt, deren Identität mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure constatirt wurde. Man hat hier die Gleichung :

$$2\,C_6H_6O_6 + 6\,H = 3\,C_4H_6O_4.$$

Erhitzt man 1 Mol. Phenakonsäure mit 1½ Mol. Brom und viel Wasser (wenigstens das 20-fache der Säure) in geschlossenen Röhren auf 100°, so findet rasches Entfärben statt und beim Oeffnen entweicht reichlich Kohlensäure. Die Lösung enthält zwei Modificationen von *Monobrommaleïnsäure* $C_4H_3BrO_4$, in kleiner Menge etwas Dibrombernsteinsäure. Durch Schütteln mit Aether entzieht man diese sämmtlich der Lösung und beim Verdunsten krystallisirt zunächst *Isobrommaleïnsäure* (1) in monoklinometrischen Prismen, die bei 165° schmelzen. Ihr *Barytsalz* $C_4HBrBaO_4 + 4\,H_2O$ krystallisirt in zugespitzten, an der Luft verwitternden Prismen. Das aus Bleizucker durch die freie Säure gefällte Bleisalz war amorph und wasserfrei. Das *Silbersalz*, kurze rhombische Prismen, ist

(1) Jahresber. f. 1862, 309.

Phenakonsäure.

in heiſsem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich. Die zweite, leichter lösliche Modification der Brommaleïnsäure, welche der *Monobrommaleïnsäure* von Kekulé (1) gleicht, kann durch Krystallisation aus der Mutterlauge ersterer Krystalle dargestellt und nach Ueberführung in Barytsalz rein erhalten werden. Sie krystallisirt in strahlig vereinigten langen Prismen und Nadeln und zerflieſst an feuchter Luft. Die Säure zersetzt sich leicht in Anhydrid, das in schönen Nadeln sublimirt und bei 108 bis 110° schmilzt. Das *Barytsalz* krystallisirt in Nadeln, stimmt aber im Uebrigen mit obigem Barytsalz überein. Das *Silbersalz*, aus der Lösung der freien Säure durch Silberlösung krystallinisch gefällt, löst sich in heiſsem Wasser leicht und unzersetzt und bildet beim Erkalten Nadeln.

Durch Jodwasserstoff werden beide Säuren leicht in Bernsteinsäure verwandelt. Gegen Barythydrat verhalten sich beide Säuren übereinstimmend und zersetzen sich in Bromwasserstoff, Essigsäure und Oxalsäure :

$$C_4H_3BrO_4 + 2\,H_2O = BrH + C_2H_4O_2 + C_2H_2O_4.$$

Carius vermuthet wegen des höheren Bromgehalts der rohen Säuren, sowie wegen Bildung von etwas Weinsäure bei der Behandlung mit Baryt, daſs eine leicht lösliche Modification der Bibrombernsteinsäure den Säuren beigemengt sei. Erhitzt man dagegen die Phenakonsäure mit Brom und wenig Wasser auf 100°, so entsteht, neben sehr viel Kohlensäure und *Bromoform*, *Bibrombernsteinsäure* $C_4H_4Br_2O_4$, und zwar eine schwer lösliche, der von Kekulé (2) als Isobrombernsteinsäure bezeichneten ähnliche Modification sowohl, als auch, wie es schien, eine leicht lösliche, nebst den beiden isomeren Brommaleïnsäuren. Wird die unter Anwendung von überschüssigem Brom erhaltene Lösung direct mit Barytwasser übersättigt und im

(1) Jahresber. f. 1861, 363. — (2) Jahresber. f. 1862, 309.

Phenakonsäure.

Wasserbad erwärmt, dann aber mit Weingeist gemischt, der Niederschlag abfiltrirt und die niederfallenden Barytsalze mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so erhält man nach Entfernung der Isobrommaleïnsäure durch Ausschütteln mit Aether, beim Verdunsten der wässerigen Lösung Krystalle von *Paraweinsäure* $C_4H_6O_6 + H_2O$. In ihrer Gestalt stimmen sie genau mit der Traubensäure überein. Das *saure Kalisalz* $C_4H_5KO_6$ bildet harte, sehr schwer lösliche Nädelchen. Das *Barytsalz* (bei 180° getr.) $C_4H_4BaO_6$ büschelförmig vereinigte Prismen und Nadeln; das *Bleisalz* ist ein amorpher Niederschlag. Das *Kalksalz*, aus der Lösung der freien Säure durch Chlorcalcium sofort krystallinisch gefällt, bildet monoklinometrische Prismen und Tafeln mit 4 Mol. Krystallwasser, wie der traubens. Kalk. Aus 1000 Th. kochend gesättigter Lösung dieses Salzes scheiden sich 0,5603 Th. des Kalksalzes beim Erkalten ab. Sie steht daher der Traubensäure sehr nahe, doch bleibt der wichtigste Character der Traubensäure, nämlich ihre Zerlegbarkeit in Rechts- und Linksweinsäure, für die Benzolparaweinsäure noch zu ermitteln.

Am Schlusse Seiner Abhandlung spricht sich Carius dahin aus, dafs die Phenakonsäure als eine *Tricarbonsäure* betrachtet werden müsse, der Er folgende Formel giebt:

$$\underbrace{CH(CO_2H)CH(CO_2H)CH}(CO_2H).$$

Sie enthält also gewissermafsen einen Kern von drei unter sich verbundenen Kohlenstoffatomen, welchen man auch in dem Benzol annehmen kann (entsprechend den drei Acetylenmoleculen, woraus das Benzol entsteht), so dafs das Benzol die Structurformel

$$\underbrace{CH(CH)CH(CH)CH}(CH)$$

erhält.

Synthese aromatischer Säuren.

A. Wurtz (1) beschreibt eine neue Synthese aroma-

(1) Compt. rend. LXVIII, 1298; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869,

Synthese aromatischer Säuren.

tischer Säuren, welche darin besteht, ein Monochlor- oder Bromsubstitutionsproduct der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam zu behandeln. Eine Mischung von 90 Grm. Monobrombenzol und 60 Grm. Chlorkohlensäureäther wurde mit 3,5 Kilogrm. Natriumamalgam (von 1 pC. Natrium) mehrere Tage auf 100 bis 110° erhitzt, bis alle Flüssigkeit verschwunden war, dann mit Aether ausgezogen und durch fractionirte Destillation *Benzoëäther* erhalten. Letzterer gab nach dem Zerlegen mit alkoholischer Kalilauge benzoës. Kali, woraus die Säure rein dargestellt wurde. Ihr Schmelzpunkt war 120°, ihr Siedepunkt 244 bis 246°. Die Entstehung des Benzoëäthers erklärt sich nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Brombenzol}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Chlorkohlens. Aether}}{CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}} + Na_2 = \underset{\text{Benzoëäther}}{CO\begin{cases}OC_2H_5\\C_6H_5\end{cases}} + NaCl + NaBr.$$

Ebenso gab eine Mischung von 60 Grm. Chlorkohlensäureäther und 102 Grm. Monobromtoluol (zwischen 178 und 185° siedend) mit 4,5 Kilogrm. Natriumamalgam im Kochsalzbad erhitzt, nach dem Ausziehen mit Aether *toluyls. Aether*. Die daraus durch alkoholische Kalilauge, dann mit Salzsäure abgeschiedene Säure schmolz bei 153°; nach wiederholtem Auskochen mit Wasser gaben die letzten Auszüge reine, bei 176 bis 177° schmelzende Toluylsäure, deren Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt ist :

$$\underset{\text{Bromtoluol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}} + \underset{\text{Chlorkohlens. Aether}}{CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}} + Na_2 = \underset{\text{Toluyläther}}{CO\begin{cases}OC_2H_5\\C_6H_4.CH_3\end{cases}} + NaBr + NaCl.$$

Ersetzt man hierbei das Monobromtoluol durch das isomere Benzylbromid, so erhält man eine unter 100°

81, 313; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 124; Zeitschr. Chem. 1869, 385; Chem. Centr. 1869, 495; Bull. soc. chim. [2] XII, 85.

schmelzende, in Wasser wenig lösliche Säure, von starkem aromatischem Geruch. Ihre Zusammensetzung scheint der Formel $C_{15}H_{14}O_2$ zu entsprechen.

Parachlorbenzoësäure.

Carl Müller (1) erhielt bei der Oxydation des *Monochlorbenzols* [nach dem Verfahren von Carius (2)] mit Braunstein und Schwefelsäure neben *Ameisensäure* hauptsächlich *Parachlorbenzoësäure*, vielleicht auch etwas Terephtalsäure. Die Parachlorbenzoësäure $C_7H_5ClO_2$ schmolz bei 235°, löste sich bei 16° in 5288 Th. Wasser und sublimirte in feinen nadelförmigen Prismen und Blättchen.

Orthochlorbenzoësäure.

E. Wroblevsky (3) verwandelte das Chlortoluidin, welches Er aus gechlortem Acettoluid dargestellt hatte, nach dem Verfahren von Griefs in schwefels. Diazochlortoluol, kochte letzteres mit absolutem Weingeist und erhielt *Orthochlortoluol* $C_6H_4Cl . CH_3$ als farblose, bei 156° siedende Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Chromsäure verwandelt sich dieses leicht in *Orthochlorbenzoësäure*, welche bei 151° schmilzt; ihr *Kalksalz* $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 3 H_2O$ krystallisirt gut.

Di- und Trichlorbenzoësäuren.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (4) theilen ausführliche Untersuchungen über *Di-* und *Trichlorbenzoësäure* und Abkömmlinge derselben mit. Das Dichlortoluol geht bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure sehr langsam in *Dichlorbenzoësäure* $C_7H_4Cl_2O_2$ über. Leichter erhält man diese Säure durch Erhitzen von $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$ mit Wasser auf 200°. Sie wurde zunächst an Baryt gebunden und das schwer lösliche Barytsalz aus Wasser umkrystallisirt. Die Säure bildet feine glänzende Nadeln, die bei 201 bis 202° schmelzen und mit Wasser-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 244; Zeitschr. Chem. 1869, 137; Bull. soc. chim. [2] XII, 297. — (2) Jahresber. f. 1868, 546. — (3) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 181; Zeitschr. Chem. 1869, 460; Bull. soc. chim. [2] XIII, 64. — (4) Vorläuf. Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 661; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLII, 224; Zeitschr. Chem. 1869; 180, 526; theilweise Bull. soc. chim. [2] XII, 386.

Di- und Trichlorbenzoësäuren.

dämpfen sich verflüchtigen. Ihr *Barytsalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 4H_2O$ bildet glänzende Krystallbüschel, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem. In Weingeist ist es sehr leicht löslich. Das Wasser entweicht schon über Schwefelsäure. Das *Kalksalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden Schuppen, die über Schwefelsäure nicht verwittern. In Wasser ist es leichter löslich als das Barytsalz. Das *Bleisalz* ist in Wasser wenig löslich. Der aus dem Chlorid $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$ durch Erhitzen mit absolutem Weingeist auf 180° darzustellende *Aethyläther* ist eine bei 262 bis 263° siedende Flüssigkeit. Das *Chlorid* $C_6H_3Cl_2 . COCl$ ist eine bei 242° siedende Flüssigkeit. Das *Amid* $C_6H_3Cl_2 . CO . NH_2$, aus der vorhergehenden Verbindung, oder auch aus dem Chlorid $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$, durch Erhitzen mit der theoretischen Menge von Ammoniak auf 200° darstellbar, bildet seidenglänzende, gelbe, bei 133° schmelzende Nadeln. In siedendem Wasser leicht löslich, verflüchtigt es sich mit den Wasserdämpfen. Mit überschüssigem Ammoniak auf 200° erhitzt verliert es Chlor.

Der *Dichlorbenzoëaldehyd* $C_6H_3Cl_2 . COH$ entsteht beim Erhitzen des Chlorids $C_9H_3Cl_2 . CCl_2H$ mit Wasser auf 200°. Das Product wird zuerst mit schwachem Ammoniak gewaschen, dann mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, das entstandene Doppelsalz in kaltem Wasser gelöst und mit überschüssigem Natron versetzt. Der Aldehyd krystallisirt in feinen, bei 68° schmelzenden Nadeln, und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Die Dämpfe greifen die Augen an. In viel heifsem Wasser, sowie in Weingeist ist er löslich. An der Luft geht er in Säure über, die aber schon bei 128° schmilzt. Schwefelwasserstoff giebt in der weingeistigen Lösung desselben einen amorphen Niederschlag.

Durch Behandlung der Dichlorbenzoësäure, oder auch des Chlorids $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$ mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wurde eine

Di- und Trichlorbenzoësäuren.

Monochlornitrobenzoësäure erhalten, deren *Barytsalz* $[C_7H_3Cl(NO_2)O_2]_2Ba + 4 H_2O$ mit dem der von Hübner (1) aus Chlorbenzoësäure dargestellten Modification übereinstimmt.

Mit obiger Dichlorbenzoësäure ist die Säure identisch, welche man durch gelindes Kochen von Benzoësäure mit einer klaren Chlorkalklösung, Fällen mit Salzsäure und wiederholtes Kochen des Niederschlags mit Chlorkalklösung erhalten kann. Die Säure wird zunächst an Baryt gebunden und das schwer lösliche Salz (1 Th. in 99 Th. Wasser von 18°) durch Umkrystallisiren rein erhalten.

Durch fortgesetzte Behandlung der Dichlorbenzoësäure mit siedender concentrirter Chlorkalklösung, Fällen mit Salzsäure und Wiederholung derselben Operationen, geht sie allmälig in *Trichlorbenzoësäure* über. Zur völligen Reinigung verwandelt man sie zuerst in den Aethyläther und krystallisirt diesen aus Alkohol um. Leichter erhält man dieselbe *Trichlorbenzoësäure* $C_7H_2Cl_3O_2$ durch Erhitzen des *Toluolchlorids* $C_6H_2Cl_3 . CCl_3$ mit Wasser auf 260°. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, die trocken eine seideglänzende Masse bilden, und schmilzt bei 163°. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, viel leichter löslich in heifsem Wasser. Das *Ammoniaksalz* $C_7H_3Cl_3O_2 . NH_3$ krystallisirt leicht in feinen Nadeln oder Blättchen, die in kaltem Wasser nicht besonders leicht löslich sind. Das *Barytsalz* $(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$ krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln. In heifsem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem. Das *Kalksalz* $(C_7H_2Cl_3O_2)Ca + 2H_2O$ und das *Strontiansalz* $(C_7H_2Cl_3O_2)_2Sr + 4 H_2O$ bilden kleine weifse Nadeln; ebenso das *Zinksalz*. Das *Bleisalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich, das *Kupfersalz* ein grüner Niederschlag. Der *Aethyläther* $C_7H_2Cl_3O_2(C_2H_5)$ riecht obstartig, bildet lange flache Nadeln, schmilzt bei 65° und ist in Alkohol ziemlich leicht

(1) Jahresber. f. 1866, 343.

Di- und Trichlorbenzoësäuren.

löslich. Das durch Phosphorchlorid aus der Säure dargestellte Chlorid $\mathrm{C_6H_2Cl_3 . COCl}$ bildet bei 41° schmelzende Krystalle; es siedet fast unzersetzt bei 272°. Es ist in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Das daraus dargestellte *Amid* $\mathrm{C_6H_2Cl_3 . CO . NH_2}$, blendend weifse feine Nadeln, schmilzt bei 167°,5, ist in Wasser wenig, in Benzol beim Sieden ziemlich leicht löslich, fast nicht in der Kälte. Auch kalter Weingeist löst es leicht, kochender Schwefelkohlenstoff oder Aether schwer.

Der *Aldehyd* $\mathrm{C_6H_2Cl_3 . COH}$ entsteht beim Erhitzen des Chlorids $\mathrm{C_6H_2Cl_3 . CHCl_2}$ mit Wasser auf 260°. Er wird, wie oben erwähnt gereinigt, in feinen weifsen, bei 110 bis 111° schmelzenden Nadeln erhalten. Weingeist löst ihn leicht, Wasser auch beim Kochen nicht. Er riecht stechend. Gegen Schwefelwasserstoff verhält er sich wie obiger Aldehyd. Durch Behandlung von Trichlorbenzoësäure mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme erhält man *Nitrotrichlorbenzoësäure* (1) $\mathrm{C_7H_2(NO_2)Cl_3O_2}$ in kleinen weifsen kurzen Nadeln, die bei 220° schmelzen und in warmem Weingeist leicht löslich sind. Das *Barytsalz* $\mathrm{[C_7H_2(NO_2)Cl_3O_2]_2Ba + 2\,H_2O}$ ist ein schwerlösliches Pulver, wenig in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser. Das *Kalksalz* $\mathrm{[C_7H_2(NO_2)Cl_3O_2]_2Ca + 1^1/_2\,H_2O}$ bildet kleine weifse kurze Nadeln, selbst in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich.

Durch Reduction mit Zinn und starker Salzsäure geht die Nitrosäure in *Amidotrichlorbenzoësäure* über, die in kleinen feinen, bei 210° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Selbst in kochendem Wasser ist sie schwer löslich,

(1) Durch Auflösen von Trichlortoluol $\mathrm{C_6H_2Cl_3 . CH_3}$ in höchst concentrirter Salpetersäure, Erwärmen und Zusatz von Wasser wurde ein Nitroproduct $\mathrm{C_6HCl_3(NO_2) . CH_3}$ in bei 58° schmelzenden Krystallen erhalten, welches durch Chromsäuregemisch nicht angegriffen wurde.

leicht in Alkalien, sowie in starker Salzsäure, doch wird sie aus letzterer Lösung durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Ihr *Barytsalz* $2[C_7HCl_3(NH_2)O_2]Ba + 3H_2O$ krystallisirt in kurzen flachen Säulen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Di- und Trichlorbenzoësäuren.

Das *Trichlorbenzylchlorid* $C_6H_2Cl_3 . CH_2Cl$ zersetzt sich schon beim Kochen mit weingeistigem Kaliacetat, vollständiger beim Erhitzen damit auf 150 bis 160°, unter Abscheidung von Chlorkalium. Es entsteht aber hierbei nicht, wie früher (1) angegeben, ein *Acetat*, sondern der freie *Trichlorbenzylalkohol* $C_7H_4Cl_3 . OH$. Dieser bildet in kochendem Wasser lösliche Krystalle, und wird durch Chromsäure zu Trichlorbenzoësäure oxydirt.

Beilstein und Kuhlberg machen noch die vorläufige Mittheilung, daſs die *Tetrachlorbenzoësäure* (2) bei 187° schmelze, und ihr Barytsalz in feinen weiſsen Nadeln krystallisire. Der *Aldehyd* $C_6HCl_4 . COH$ entstehe beim Erhitzen von $C_6HCl_4 . CCl_2H$ mit Wasser und bilde mit Natriumbisulfit ein krystallinisches Salz. Der *Alkohol* $C_7H_4Cl_4O$ entstehe beim Erhitzen von $C_6HCl_4 . CH_2Cl$ mit Weingeist und Kaliumacetat direct und lasse sich aus kochendem Wasser oder Weingeist krystallisirt erhalten.

Auch der *Pentachlorbenzylalkohol* $C_6Cl_5 . CH_2 . OH$ wurde direct durch Erhitzen von $C_6Cl_5 . CH_2Cl$ mit Kaliumacetat und Weingeist auf 200° erhalten. Aus einem Gemisch von Benzol und Weingeist umkrystallisirt, bildete er feine weiſse kurze Nadeln, bei 193° schmelzend. In Wasser und kaltem Weingeist unlöslich, wird er selbst beim Kochen von letzterem wenig gelöst. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure verschwand er, ohne daſs eine Säure nachweisbar war.

V. v. Richter (3) erhielt, im Widerspruch mit der

Brombenzoësäuren.

(1) Jahresber. f. 1868, 361. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 365. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 456; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 172.

Brombenzoësäuren. Angabe von H. Hübner und A. Petermann (1), beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzoësäure mit (2 At.) Brom und Wasser auf 130 bis 140°, *zwei* isomere Monobrombenzoësäuren, insofern beim Schmelzen der gebromten Säure mit Kalihydrat Salicylsäure neben Oxybenzoësäure erhalten wurde. Durch Ausziehen der gemengten Monobrombenzoësäure mit heifsem Wasser geht zuerst die bei 90° schmelzende *Metabrombenzoësäure* in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in weifsen Flocken ab. Sie tritt hierbei in geringerer Menge auf als die *Orthobrombenzoësäure,* die bei 153° schmilzt.

Es gelang nicht, weder durch Dreifach- noch durch Fünffach-Bromphosphor die Salicylsäure in Brombenzoësäuren zu verwandeln; vielmehr wurde, nach der Behandlung mit Wasser, ein stark nach Bittermandelöl riechendes Oel erhalten.

Jodbenzoësäure. Die Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Benzoësäure fand erst bei 250° statt, wobei ein Oel gebildet wurde, die meisten Röhren aber zersprangen. Beim Erhitzen von benzoës. Natron mit Jod und Jodsäure entstand zwar auch viel schmieriges Oel, doch hatte sich auch eine gewisse Menge von *Jodbenzoësäure* gebildet, welche durch Erhitzen von Benzoësäure befreit, in glanzlosen, bei 175° schmelzenden pulverigen Flocken sublimirte. Richter hält sie, wegen des Schmelzpunkts, für Metajodbenzoësäure.

Brombenzoësäuren. H. Hübner (2) bestätigt von Neuem Seine frühere (3) Mittheilung, dafs die reine, bei 155° schmelzende *Orthobrombenzoësäure* bei der Nitrirung zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren liefert. Dieselbe Monobrombenzoësäure liefert aber beim Schmelzen mit sehr wässerigem Kalihydrat *Salicylsäure*, neben einer zweiten, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, bei 250° schmelzenden Säure, und ist hier-

(1) Jahresber. f. 1868, 552. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 514; Bull. soc. chim. [2] XIII, 241. — (3) Jahresber. f. 1868, 552.

nach v. Richter's Annahme zweier Brombenzoësäuren bei der Behandlung von Benzoësäure mit Brom nicht begründet.

Brombenzoësäuren.

Die durch Einwirkung von Bromdämpfen auf benzoës. Silber entstehende Monobrombenzoësäure ist nach Versuchen von Hübner und Angerstein mit obiger *identisch* (Schmelzpunkt 153°). Das Barytsalz enthält 4 Mol. Krystallwasser. Die durch Erhitzen von Benzoësäure mit 4 At. Brom und Wasser auf 200 bis 230° dargestellte *Bibrombenzoësäure* schmolz bei 223 bis 227° und bildete kurze, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Das *Barytsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in feinen kurzen Nadeln, das *Kalksalz* in glänzenden Blättchen.

Durch Behandlung mit Salpetersäure wurde hieraus eine *Dibromnitrobenzoësäure* erhalten, diese endlich in *Dibromamidobenzoësäure* $C_6H_2Br_2(NH_2)CO_2H$ verwandelt, welche bei 196° schmilzt, und sich mit Salzsäure nicht verbindet.

Tri- und Pentabrombenzoësäure.

A. Reinecke (1) stellte durch Erwärmen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 100° zuerst die bei 152 bis 153° schmelzende Monobrombenzoësäure (2) dar, deren Kalksalz mit 3 Mol. Wasser warzig krystallisirt, deren Barytsalz mit 4 Mol. Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. (Vgl. oben.) Durch weitere Einwirkung von Brom bei 140 bis 160° geht sie in *Tribrombenzoësäure* $C_7H_3Br_3O_2$ über. Das hierbei erhaltene Säuregemenge wird durch Kochen mit einer Lösung von essigs. Natron gereinigt (wie ?). Die Säure krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 234 bis 235° schmelzen. In kochendem Wasser ist sie kaum löslich, leichter in Weingeist oder Benzol in der Wärme. Von den sämmt-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 109; Bull. soc. chim. [2] XII, 297. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 552 und diesen Bericht S. 558.

Tri- und Pentabrombenzoësäure.

lich in Nadeln krystallisirenden Salzen ist das *Ammoniaksalz* wasserfrei, schwer löslich; das Kalksalz $(C_7H_2Br_3O_2)_2Ca + 5 H_2O$ in siedendem Wasser wenig löslich, leichter in verdünntem Weingeist. Die Säure geht beim Kochen mit chlors. Kali und Salzsäure in *Trichlorbenzoësäure* über, deren Kalksalz mit 4 Mol. Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. Bromdämpfe geben mit dem Silbersalz der Tribrombenzoësäure, nach dem Auflösen in Wasser, wieder die unveränderte Säure.

Die *Pentabrombenzoësäure* $C_7HBr_5O_2$ bildet sich erst beim Erhitzen der Tribrombenzoësäure mit Brom auf Temperaturen über 200°, wobei stets ein groſser Theil der Säure unter Kohlensäureentwickelung in Pentabrombenzol übergeht. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in dünnen Blättchen oder langen breiten Nadeln, die in kochendem Wasser fast unlöslich sind. Sie schmilzt ebenfalls bei 234 bis 235°. Das *Ammoniaksalz* $C_7Br_5O_2 . NH_4$ bildet glänzende Blättchen, ebenso das Kali- und Natronsalz. Das *Kalksalz* $(C_7Br_5O_2)_2Ca + 6 H_2O$ krystallisirt in glänzenden Schüppchen. Erhitzt man die Säure mit einer concentrirten Lösung von essigs. Natron auf 150°, so liefert sie eine Eisenchlorid bläuende krystallisirte Säure, vermuthlich Tetrabromsalicylsäure.

Aethylbenzoësäure.

T. E. Thorpe und A. Kekulé (1) haben die *Aethylbenzoësäure* durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemenge von Monobromäthylbenzol und Natrium dargestellt und sie mit *der* Aethylbenzoësäure, welche Fittig und König (2) durch Oxydation des Diäthylbenzols erhielten, in jeder Beziehung übereinstimmend gefunden.

Oxybenzoësulfosäure.

C. Senhofer (3) verwandelte die Oxybenzoësäure

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 421; Chem. Soc. J. [2] VII, 366; Zeitschr. Chem. 1869, 698; Bull. soc. chim. [2] XIII, 270. — (2) Jahresber. f. 1867, 610. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 17; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 532; J. pr. Chem. CVII, 410; Chem. Centr. 1869, 769; Zeitschr. Chem. 1870, 44; Ann. Chem. Pharm. CLII, 102.

Oxybenzoësulfosäure.

durch Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in *Oxybenzoësulfosäure* $C_7H_6SO_6$. Aus der wässerigen Lösung des Products wurde durch Schütteln mit Aether die noch unveränderte Oxybenzoësäure entfernt, die Schwefelsäure durch kohlens. Blei ausgefällt und aus dem Filtrat durch Bleiessig die Sulfosäure niedergeschlagen, das Bleisalz aber durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure wurde in zeisiggrünen Nadeln erhalten, die zerfließlich, auch in Weingeist sehr leicht löslich sind, nicht in Aether. Sie verliert das Krystallwasser (annähernd $1^1/_2$ Mol.) erst bei 160° und schmilzt bei 208° zu einem schwarzen Brei. Eisenchlorid färbt sie weinroth. Das *Barytsalz* $C_7H_4SO_6Ba + 4^1/_2 H_2O$, welches zunächst in röthlichen Drusen krystallisirte, wurde nach dem Reinigen mit Thierkohle in farblosen, 2 bis 3 Linien langen Krystallen erhalten. Der durch Bleiessig bewirkte Niederschlag ist ein basisches Salz $C_{14}H_6S_2O_{12}Pb_3$. Die Alkalisalze wurden als braune syrupartige Massen dargestellt.

Aethyloxybenzoësäure.

G. Rosenthal (1) versuchte durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den Aether der *Oxybenzoësäure* $OH . C_6H_4COOC_2H_5$, eine Säure von der Formel $OH . C_6H_3(COOH)_2$ zu erhalten, bekam aber *Aethyloxybenzoësäure* $OC_2H_5 . C_6H_4 . COOH$, offenbar durch Umlagerung von Na und C_2H_5 entstanden. Er wiederholte den Versuch ohne Anwendung von Kohlensäure und erhielt dieselbe Verbindung. Zur weiteren Bestätiguug verglich Er sie mit der durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodäthyl darzustellenden Aethyloxybenzoësäure und fand sie damit vollständig identisch. Der Schmelzpunkt lag bei 135°. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140° zerlegte sie sich in Jodäthyl

(1) Vorl. Anzeige Zeitschr. Chem. 1869, 627; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 345; Zeitschr. Chem. 1870, 433; Chem. Centr. 1870, 356.

und Oxybenzoësäure (Schmelzpunkt 197 bis 198°). Der Diäthyläther der Oxybenzoësäure wurde als bei 264° siedende Flüssigkeit erhalten, die in Wasser unlöslich ist (vgl. unten). Das *Kalksalz* krystallisirt in seideglänzenden, fächerförmig vereinigten Strahlenbündeln und enthielt wahrscheinlich 3 Mol. Wasser.

Aethyl- und Acetyloxybenzoësäure.

K. A. Heintz (1) hat einige Verbindungen der *Oxybenzoësäure* beschrieben. Diese Säure stellte Er durch Schmelzen von Sulfobenzoësäure mit $1\frac{1}{2}$ Th. Kalihydrat dar (2). Durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Jodäthyl und 2 Mol. Kalihydrat auf 140° erhielt Er *Oxybenzoësäure-Diäthyläther* $C_6H_4(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)$, zunächst als ein auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel, welches in verdünntem Weingeist gelöst, kleine farblose Krystalle abschied, die in heifsem Wasser schwierig, in Aether oder Weingeist leicht löslich sind. Er siedet bei 263°; spec. Gew. 1,0875 bei 0° und 1,0725 bei 20°. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird er leicht verseift; die hierdurch entstehende *Aethyloxybenzoësäure* $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2H$ bildet kleine weifse, bei 137° schmelzende Nadeln. Sie sublimirt leicht. In kaltem Wasser kaum löslich, wird sie auch von kochendem Wasser schwer, leicht von Weingeist und Aether aufgenommen. Das *Kali-*, *Natron-* und *Ammoniaksalz* der Säure sind in Wasser ausnehmend löslich und werden in Krystallkrusten erhalten. Das *Barytsalz* $C_9H_9BaO_3 + H_2O$ bildet weifse, kugelig verwachsene Krystalle; das *Kalksalz* $C_9H_9CaO_3 + H_2O$ warzenförmige Krystalle. Beide sind in kaltem Wasser weniger löslich, sehr leicht in heifsem Wasser. Das *Silbersalz* $C_9H_9AgO_3$, fällt als käsiger Niederschlag,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 497; Zeitschr. Chem. 1869, 731; Chem. Centr. 1870, 355; Bull. soc. chim. [2] XIII, 247; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 326. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 551.

der in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in glänzenden dendritischen Nadeln anschiefst.

Aethyl- und Acetyloxybenzoësäure.

Der durch Bleizucker in der Lösung der Alkalisalze bewirkte Niederschlag ist in heifsem Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus krystallinisch ab.

Der *Aethyläther* der Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)(CO_2C_2H_5)$ wurde durch Erhitzen des Kalisalzes mit Jodäthyl auf 130° bei möglichstem Ausschlufs von Wasser, vermengt mit etwas Diäthyläther erhalten, welche durch fractionirte Destillation getrennt wurden. Zunächst wurde er als dicke Flüssigkeit erhalten, welche in einer Kältemischung erstarrte. Durch Auflösen in kochendem Wasser wurde er beim Erkalten in bei 72° schmelzenden Krystallen erhalten (1). Er siedet bei 282°. *Oxybenzoësäure* gab nach dem Erhitzen mit Acetylchlorid in offenen Gefäfsen mit Rückflufskühler auf 100 bis 110°, Auflösen des Products in heifsem Wasser *Acetyloxybenzoësäure* $C_6H_4(O . C_2H_3O) . CO_2H$ in schwach gelblichen, bei 127° schmelzenden Krystallen. In heifsem Wasser schmilzt sie erst, löst sich dann aber, leichter noch in Weingeist oder Aether. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind aufserordentlich löslich, nicht krystallisirbar. Der durch Fällen mit Silberlösung erhaltene weifse Niederschlag schwärzte sich beim Kochen. Durch Kochen mit überschüssigen Basen zersetzt sich die Säure, so dafs durch Salzsäure Oxybenzoësäure gefällt wird. Durch Behandlung von oxybenzoës. Natron mit Acetylchlorid wurde nicht etwa das Natrium durch Acetyl ersetzt, sondern ebenfalls *Acetyloxybenzoësäure* erhalten. Die Nitrirung dieser Säure gelang wohl durch Behandlung mit Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. und Heintz erhielt kleine gelbe Nadeln, in Alkalien mit tief rother Farbe löslich, welche jedoch nicht rein dargestellt wurden.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 551.

Salicylsäure.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Chlortoluol C_7H_7Cl und nachherigem Schmelzen mit Kali wird, nach G. Vogt (1), *Salicylsäure* $C_7H_6O_3$ erhalten. Gechlortes Toluol wurde mit rauchender Schwefelsäure in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt, nach erfolgter Lösung mit Barytwasser die Schwefelsäure ausgefällt und durch kohlens. Kali das Salz $C_7H_6ClSO_3K$ in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Mit $2^1/_2$ Th. Kalihydrat in einer Silberschale geschmolzen, entwickelt sich zuletzt Wasserstoffgas. Aus der Schmelze wurde die Säure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden und durch die Analyse, die Eisenreaction, den Schmelzpunkt (156° gefunden, anstatt 158°) als Salicylsäure erkannt. Bromtoluol erleidet dieselbe Umwandlung.

K. Kraut (2) theilt Versuche über *Salicylverbindungen* mit, welche Er gemeinschaftlich mit A. Schröder und A. Prinzhorn ausgeführt hat.

Die *Aethylsalicylsäure* (3) $C_2H_5O . C_6H_4 . CO_2H$ wird zunächst als ein Oel erhalten, erstarrt aber allmälig zu einer strahligen, bei 19°,3 bis 19°,5 schmelzenden Krystallmasse. In kaltem Wasser ist sie etwas löslich, sehr in heifsem Wasser, in kleiner Menge mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie zerfällt bei der Destillation für sich, bei 300°, in Phenetol und Kohlensäure. Eisenoxydsalze färbt sie nicht. Ihr *Barytsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba$ krystallisirt nicht aus Wasser, aber aus Weingeist in weifsen verfilzten Nadeln. Das *Kalksalz* $(C_9H_9O_3)_2Ca$ krystallisirt aus Wasser in mikroscopischen Nadeln. Das *Bleisalz* $(C_9H_9O_3)_2Pb + 2 H_2O$ wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in feinen weifsen Nadeln erhalten, welche bei 150° das Krystallwasser verlieren. Das *Kupfersalz* $3 C_9H_9CuO_3 + CuOH$ wird auf Zusatz von

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 284; Zeitschr. Chem. 1869, 577; Bull. soc. chim. [2] XII, 222. — (2) Ann. Chem Pharm. CL, 1; Zeitschr. Chem. 1869, 353; Bull. soc. chim. [2] XII, 400. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1865, 368.

Salicylsäure.

essigs. Kupferoxyd zur Lösung des *Barytsalzes* als blaues krystallinisches, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver gefällt. Das *Silbersalz* $C_9H_9AgO_3$ krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadelbüscheln; es schwärzt sich nicht.

Durch Abdampfen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird die Säure in *Aethylonitrosalicylsäure* $C_9H_9(NO_2)O_3$ verwandelt. Dieselbe Säure wird aus dem nitrirten Gaultheriaöl durch Behandlung mit Kalihydrat und Jodäthyl erhalten, und scheint auch mit der von Perkin (1) aus äthylosalicyliger Säure durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen Säure identisch zu sein. Aus kochendem Wasser krystallisirt sie in farblosen, seideglänzenden Blättchen, die bei 161° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind. In kochendem Wasser, sowie in Weingeist und in Aether ist sie leicht löslich. Ihr *Barytsalz* $(C_9H_8(NO_2)O_3)_2Ba + 2H_2O$ bildet farblose kurze Säulen, die auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind, am Licht sich gelb färben. Das *Silbersalz* ist ein weifser, aus kochendem Wasser nadelförmig krystallisirender Niederschlag. Die *Methylsalicylsäure* nitrirt sich leicht, sowohl durch Auflösen in rauchender Salpetersäure, als auch durch Abdampfen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Die *Methylnitrosalicylsäure* $CH_3O . C_7H_4(NO_2)O_2$ bildet bei 149° schmelzende farblose Nadeln, die das Verhalten der analogen Aethylverbindung zeigen.

Isopropylosalicylsäure $C_3H_7O . C_7H_5O_2$, auf analoge Weise wie die Aethylsalicylsäure erhalten, ist ein farbloses, auch bei — 20° nicht erstarrendes Oel, etwas in heifsem Wasser löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr *Kalksalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet feine, büschelförmig vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Barytsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$ hinterbleibt beim Verdunsten der

(1) Jahresber. f. 1867, 435.

Salicylsäure. wässerigen Lösung als Gummi, krystallisirt aber aus Weingeist auf Zusatz von Aether. Das *Silbersalz* $C_{10}H_{11}O_3Ag + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus kochendem Wasser in weißen Nadeln. Der *Methyläther der Säure* $C_{10}H_{11}O_3.CH_3$, durch Erhitzen von Gaultheriaöl mit Isopropyljodid und der richtigen Menge alkoholischer Kalilauge dargestellt, ist ein schwach gelbes, gegen 250° siedendes Oel, von 1,062 spec. Gew. bei 20°. Durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak liefert es *Isopropylsalicylamid* $C_{10}H_{11}O_2.NH_2$ in feinen federförmigen Nadeln, welche unter heißem Wasser erst schmelzen, dann sich lösen. Es ist in Kalilauge, Ammoniak, Weingeist und Aether löslich.

Durch Oxydation mit einer Lösung von chroms. Kali und Schwefelsäure zerfällt die Salicylsäure fast vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure. Schon Gerhardt (1) und v. Gilm (2) haben durch Behandlung von salicyls. Natron oder Salicylsäure mit Acetylchlorid *Acetosalicylsäure* erhalten, welche Ersterer jedoch fälschlich als Anhydrid ansah. Beide Producte sind identisch und bilden lockere weiße Nadeln von stark saurer Reaction, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, in kochendem Wasser schmelzen und zum Theil sich lösen. Die Lösung färbt Eisenchlorid wie Salicylsäure. In der procentischen Zusammensetzung unterscheidet sie sich nur wenig von der Salicylsäure, aber ihre Sättigungscapacitäten zeigen größere Unterschiede. Ein in die eben geschmolzene Säure eingetauchtes Thermometer zeigte 118 bis 118°,5. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak liefert sie salicyls. Ammoniak, wahrscheinlich neben Acetamid, aber kein Salicylamid; ihre Constitution läßt sich hiernach ausdrücken durch $C_2H_3O . O . C_6H_4 . CO_2H$.

Erhitzt man ein Gemenge von Acetylchlorid und Salicylsäure *längere Zeit* am Rückflußkühler auf 130 bis 140°,

(1) Jahresber. f. 1852, 457. — (2) Jahresber. f. 1859, 308.

so gesteht das Product beim Erkalten nicht mehr, riecht nach Essigsäure und hinterläfst beim Auskochen mit Wasser ein hellgelbes Oel von *Salicylosalicylsäure* $C_7H_5O_2 . O . C_6H_4 . CO_2H$. Durch Auflösen in Aether und Entfärben durch Thierkohle gereinigt, wird es beim Verdunsten als amorphe, allmälig hart werdende Masse erhalten, die in Weingeist, Aether und Benzol löslich ist. Sie ist löslich in kohlens. Alkalien, woraus durch Kochsalz das Natronsalz in Flocken gefällt wird. Durch wässeriges Ammoniak wird sie in Salicylamid und salicyls. Ammoniak zerlegt. Kraut hält sie für identisch mit der sog. *wasserfreien Salicylsäure* Gerhardt's (1).

Erhitzt man Acetylosalicylsäure auf 140 bis 170°, so entsteht obige Verbindung; läfst man die Temperatur allmälig steigen, so beginnt, nachdem das Essigsäureanhydrid entwichen ist, eine schwache Kohlensäureentwickelung bei 200°; man erhitzt hierauf bis 230 bis 240°, reinigt den Rückstand, wie oben angegeben, und erhält gleichfalls ein hellgelbes dickes Oel, welches rascher erhärtet und leicht in Weingeist, Aether oder Benzol löslich ist. Gegen kohlens. Natron und Ammoniak verhält es sich dem vorigen gleich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{18}O_9$, er ist also aus 4 Mol. Salicylsäure durch Austreten von 3 Mol. Wasser entstanden und erhält die Bezeichnung *Trisalicylosalicylsäure.*

Das durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit salicyls. Natron auf 150° erhaltene *Salicylid* Gerhardt's (2) wurde als lockeres weifses Pulver erhalten, welches in kochendem kohlens. Natron etwas löslich ist und durch Säuren Anfangs unverändert gefällt wird. Kraut giebt ihm die Formel $C_{56}H_{34}O_{17} = 8\,C_7H_6O_3 - 7\,H_2O$. Es verliert bei 200° kein Wasser, zersetzt sich aber dabei

(1) Jahresber. f. 1852, 456. — (2) Ebendas.

Salicylsäure. langsam, indem Salicylsäure und Phenylenoxyd sublimiren, während Kohlenoxydgas entweicht :

$$C_{56}H_{34}O_{17} = C_7H_6O_3 + 7\,C_6H_4O + 7\,CO.$$

Durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphorbromid auf 1 Mol. Salicylsäure bei gelindem Erwärmen und Behandeln mit Wasser erhielt L. Henry (1) neben Monobromsalicylsäure eine dicke ölartige Flüssigkeit, welche in Alkohol oder Aether gelöst, durch Abdampfen wieder amorph erhalten wurde. Er hält sie für *Monobromsalicylanhydrid*, weil sie in kohlens. Natron unlöslich, von caustischem Kali gelöst wird, worauf Salzsäure *Monobromsalicylsäure* fällt, die bei 164 bis 165° schmilzt. Sie färbt Eisenchlorid violett und gleicht auch sonst der Salicylsäure.

Bei gelindem Erwärmen von Salicylsäure-Methyläther mit Phosphorbromid entsteht eine Flüssigkeit, welche mit Wasser und kohlens. Natron behandelt, eine feste braune Masse bildet. Durch Auflösen in Weingeist und Entfärben mit Thierkohle gereinigt, erhält man *Bromsalicylsäure-methyläther* $C_6H_3Br(OH)CO_2 . CH_3$ in strahligen Krystallnadeln, die bei 36 bis 38° schmelzen und bei 265 bis 266° sieden. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Protocatechusäure. G. Malin (2) stellte durch Schmelzen von *Anisylsulfosäure* mit Kalihydrat *Protocatechusäure* dar, und überzeugte sich durch vergleichende Versuche von der Identität der Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure (3). Er beobachtete für beide den Schmelzpunkt 198°.

Rufigallussäure. J. Löwe (4) erhitzt bei der Darstellung der *Rufigallussäure* nach dem Verfahren von Robiquet (5) die Mischung von Gallussäure mit 5 Th. Schwefelsäure nur im

(1) In der S. 509 angeführten Abhandlung. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 23. — (3) Jahresber. f. 1859, 306. — (4) J. pr. Chem. CVII, 296; Zeitschr. Chem. 1870, 128. — (5) Gmelin's Handbuch der Chemie, VI, 323.

Rufigallussäure.

Wasserbad und wirft die Masse hierauf in die zehnfache Menge kaltes Wasser. Der erst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschene krystallinische Niederschlag enthielt, nach dem Trocknen bei 120° (Mittel von 8 Analysen), 54,5 pC. Kohlenstoff und 2,7 pC. Wasserstoff, wonach Löwe sich der Ansicht zuneigt, dafs die Formel der Rufigallussäure $Є_{10}H_6Θ_6$ sei. Dafs die Säure ein Oxydationsproduct sei, gehe auch daraus hervor, dafs bei ihrer Entstehung stets schweflige Säure und Kohlensäure auftreten.

Alphatoluylsäure.

Inzwischen zeigen die Beziehungen derselben zu anderen aromatischen Verbindungen (1), sowie die von Jaffe (2) nachgewiesene Verwandlung der Rufigallussäure (durch Destillation über Zinkstaub) in *Anthracen* $Є_{14}H_{10}$, dafs die alte Formel von Robiquet $Є_{14}H_8Θ_8$ vollkommen richtig ist.

Th. Zincke (3) erhielt aus einer Mischung von *Monochloressigäther* und *Monobrombenzol* beim Erhitzen mit Kupfer auf 180 bis 200° (wobei übrigens ein grofser Theil des Brombenzols unzersetzt blieb) nach dem Ausziehen mit Aether, Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Säuren *Alphatoluylsäure*:

Monobromessigäther + Monobrombenzol = Alphatoluylsäureäther

$$ЄH_2Br . ЄΘ_2 . Є_2H_5 + Є_6H_5Br + Єu_2 = Є_6H_5 . ЄH_2 . ЄΘ_2 . Є_2H_5 + 2\,ЄuBr.$$

Bei dem Versuch, mit Monochloressigsäure und *Benzylchlorid* durch Behandlung mit Silber oder Kupfer eine ähnliche Verknüpfung zweier Molecule herbeizuführen, wurde hauptsächlich das Benzylchlorid unter Entwickelung von Salzsäuregas angegriffen. Dieses verwandelt sich hierbei in eine harzartige, in Weingeist und Aether wenig

(1) Vgl. Malin, Jahresber. f. 1866, 409.— (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 694. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 737; Zeitschr. Chem. 1870, 153; Chem. Centr. 1870, 65; Bull. soc. chim. [2] XIII, 449.

Alphatoluylsäure.

lösliche Masse, die in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich ist, aber nicht krystallisirt. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig, und entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Atomverhältniſs C_7H_6, ist also vielleicht ein polymeres *Phenylstyrol* $C_6H_5-C_2H_2-C_6H_5$ und entsteht aus dem Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ durch Austreten von Chlorwasserstoff.

B. Radziszewski (1) berichtet über Seine Untersuchungen der *Phenylessigsäure* (α-Toluylsäure) $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, welche Substitutionen, zum Theil in dem Phenyl-, theils in dem Essigsäure-Rest kennen lehrten. Die Säure wurde aus *Benzylchlorid* nach dem Verfahren von Cannizzaro (2) bereitet. Der *Methyläther* der Säure ist eine bei 220 siedende Flüssigkeit, von 1,044 spec. Gew. bei 16°. Der *Aethyläther* siedet bei 226°, hat ein spec. Gew. 1,031 und riecht angenehm. Die durch Behandlung der Säure mit Brom unter Abkühlung erzeugte *Monobromphenylessigsäure* bildet bei 76° schmelzende Prismen, welche durch Oxydation *Para*brombenzoësäure liefert. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure erhält man die *Bromnitrophenylessigsäure* in schwach grün-gelb gefärbten, bei 130° schmelzenden Prismen. Durch Einwirkung von Brom auf Phenylessigsäure bei 150° entsteht die *Phenylbromessigsäure* (3). Trockenes Chlorgas verwandelt im Sonnenlicht die Phenylessigsäure in *Monochlorproduct*, das bei 68° schmelzende Prismen bildet. Die isomere *Phenylchloressigsäure* wurde durch Erhitzen von *Formobenzoylsäure* mit Salzsäure auf 140°, in bei 78° schmelzenden rhombischen Täfelchen erhalten. Ihre Salze sind sehr unbeständig; durch Natriumamalgam wird sie in Phenylessigsäure verwandelt. Caustisches Kali führt sie in Formobenzoylsäure

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 207; Zeitschr. Chem. 1869, 356; Chem. Centr. 1869, 929; Bull. soc. chim. [2] XII, 395; Instit. 1869, 293. — (2) Jahresber. f. 1855, 622. — (3) Jahresber. f. 1868, 560.

Alphatoluylsäure.

zurück. Durch weitere Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Phenylchloressigsäure (in der Wärme oder kalt in directem Sonnenlicht) liefert sie unter anderen Producten *Phenylbichloressigsäure* in bei 69° schmelzenden quadratischen Tafeln, deren Salze büschelförmig krystallisiren. Wird sie mit Aetzkali gekocht und hierauf mit chroms. Kali und Schwefelsäure behandelt, so giebt sie Benzoësäure. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die schon von Möller und Strecker (1) dargestellte *Paranitrophenylessigsäure.* Sie bildet weifse, bei 114° schmelzende Prismen. Ihr *Natronsalz* $\mathrm{C_8H_6(NO_2)O_2Na + 2H_2O}$ krystallisirt in schwach gelben quadratischen Tafeln, ihr *Bleisalz* warzenförmig. Ihr Silbersalz ist ein gelblicher, das Kupfersalz ein grüner, Quecksilberoxyd- sowie -Oxydulsalz ein rein weifser Niederschlag. Der Aether der Säure bildet bei 64° schmelzende Krystalltafeln. Durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt sie bei 230° schmelzende Paranitrobenzoësäure. Die durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure darzustellende *Paramidophenylessigsäure* krystallisirt in weifsen Blättchen, die nicht in kaltem Wasser, aber in warmem Wasser und in Weingeist ziemlich leicht löslich sind. An feuchter Luft zersetzt sie sich leicht. Ihr salzsaures Salz bildet lange, weifse, büschelförmig gruppirte Nadeln, das neutrale *Sulfat* hexagonale Tafeln. Das *Silbersalz* ist ein wenig beständiger weifser Niederschlag, das grüne *Kupfersalz* in Wasser vollständig unlöslich.

Durch ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Nitrosäure in *Binitrophenylessigsäure* verwandelt. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, bei 160° schmelzenden Nadeln.

(1) Jahresber. f. 1859, 300.

Nitrotoluylsäure.

W. Ahrens (1) machte Mittheilungen über *Nitrotoluylsäure* und einige ihrer Derivate. Das aus bei 138 bis 140° siedendem Steinkohlenöl durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Säuregemenge wurde mit concentrirter Salpetersäure nitrirt, die durch Wasser gefällte Säure in Kalksalz verwandelt und durch Krystallisation daraus ein schwer und ein leicht lösliches Salz erhalten. Die *Nitrotoluylsäure* des schwer löslichen Kalksalzes $C_7H_6(NO_2) . CO_2H$ krystallisirt in grofsen, vollkommen ausgebildeten monoklinen Prismen mit den Flächen 0P; ∞P; +P. Sie schmilzt bei 190°. In Wasser ist sie schwer, in Weingeist leicht löslich. Ihr *Barytsalz* $(C_8H_6(NO_2)O_2)_2Ba + 4 H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen farblosen glänzenden Nadeln. Das *Kalksalz* $(C_8H_6(NO_2)O_2)_2Ca + 3 H_2O$ bildet anscheinend rhombische Prismen, an Löslichkeit dem vorhergehenden gleichend. Das *Bleisalz* (die angegebene Formel ist unmöglich) wird durch Fällung als weifser käsiger Niederschlag erhalten, krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen Nadeln. Auch das leichter lösliche *Cadmiumsalz* krystallisirt ähnlich. Die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure daraus dargestellte *Amidotoluylsäure* $C_8H_7(NH_2)O_2$ bildet haarähnliche, schwach gelb gefärbte Nadeln, vom Schmelzpunkt 164 bis 165°. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Ihr *Barytsalz* $(C_8H_6(NH_2)O_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ ist in Wasser äufserst leicht löslich. Es wurde aus der weingeistigen Lösung mit Aether gefällt. Das *Kupfersalz* $(C_8H_6(NH_2)O_2)_2Cu$ fällt bei dem doppelten Austausch als ein lebhaft grünes krystallinisches Pulver nieder. Das *Bleisalz* $(C_8H_6(NH_2)O_2)_2Pb$ ist ein gelbliches Pulver, aus heifsem Wasser in gelblichen Nadeln krystallirend. Das *Silbersalz* $C_8H_6(NH_2)O_2Ag$ kry-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 102; Chem. Centr. 1869, 932; Bull. soc. chim. [2] XII, 319.

stallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden farblosen Nadeln. Durch Einwirkung einer frisch bereiteten Lösung von salpetriger Säure (sic!) verwandelt sich die Amidotoluylsäure sofort in *Nitrooxytoluylsäure* $C_8H_6(OH)(NO_2)O_2$. Diese bildet sehr lange goldgelbe, in Wasser lösliche Nadeln, die bei 187 bis 188° schmelzen. Das nach dem Trocknen über Schwefelsäure fast zinnoberrothe Barytsalz enthält 7 Mol. Wasser und zerfliefst an der Luft unter gelber Färbung.

Nitrotoluylsäure.

Die aus der Mutterlauge des schwer löslichen Kalksalzes durch Salzsäure abgeschiedene Säure konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist in zwei Säuren zerlegt werden. Die *eine*, derbe wasserklare monokline Prismen bildend, schmilzt bei 220°, andere haarfeine farblose Nadeln schmolzen bei 217 bis 218°. Sie liefsen sich nur mechanisch trennen. In Wasser sind beide unlöslich.

Isomere Toluylsäure.

Ahrens theilt ferner mit, dafs er durch Behandlung der bei 205 bis 206° schmelzenden Modification der Monobromtoluylsäure (aus Bromxylol vom Siedepunkt 200 bis 208° mit Chromsäure dargestellt) mit Natriumamalgam *Isotoluylsäure* $C_8H_8O_2$ erhalten habe. Diese bildet feine Nadeln von buttersäureartigem Geruch, bei 90 bis 93° schmelzend, sehr leicht in Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr *Kalksalz* $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ wurde aus Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Oxydation mit Chromsäure gab sie, wie es scheint, *Isophtalsäure*.

Beim Behandeln von Cyankalium mit α- und β-toluolsulfos. Kali nach der von Merz (1) angegebenen Methode und nachheriges Zersetzen mit Kalilösung erhielten A. Engelhardt und P. Latschinoff (2) zwei isomere Toluylsäuren. Das α-toluolsulfos. Kali lieferte hierbei mit Cyankalium ein Oel, welches mit Kalilösung eine bei 173°

(1) Jahresber. f. 1868, 641. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 623.

schmelzende Toluylsäure gab, deren Barytsalz die Zusammenzetzung $G_7H_7BaO_2$ hatte. β-Toluolsulfos. Kali, welches noch α-Salz enthielt, gab, auf dieselbe Weise behandelt, ein bei 120° schmelzendes Gemenge beider Toluylsäuren. Die Untersuchung wurde wegen Mangel an Material nicht weiter ausgeführt.

Kresotinsäure.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf bei 203° siedendes Kresol aus Steinkohlentheeröl erhielten bekanntlich Kolbe und Lautemann die bei 153° schmelzende und dann bei 144° erstarrende Kresotinsäure $G_8H_8O_3$. Dieselbe Säure erhielt Vogt (1) beim Behandeln des *Monochlorxylols* G_8H_9Cl mit Schwefelsäure und darauf folgendes Schmelzen mit Kalihydrat. Die Säure war in kaltem Wasser wenig, mehr in heifsem löslich, eben so löslich in Alkohol und Aether, und färbte Eisenchlorid violett. Beobachteter Schmelzpunkt 148°. Es mufs angenommen werden, dafs beim Behandeln von Chlorxylol $G_6H_3Cl(GH_3)_2$ mit Schwefelsäure der Körper $GH_3 . G_6H_3Cl . GH_2SO_3H$ gebildet worden ist. Durch Einwirkung des schmelzenden Kali's sind Chlor und der Rest SO_3H zuerst durch Hydroxyl OH ersetzt worden. So entstand der Körper $GH_3 . G_6H_3(OH) . GH_2OH$, der durch das Kali weiter oxydirt Kresotinsäure gab $GH_3 . G_6H_3(OH) . GO_2H$.

Gebromtes Xylol giebt ebenfalls auf diesem Wege Kresotinsäure.

Engelhardt und Latschinoff (2) haben aus den drei isomeren Kresolen *drei* isomere *Kresotinsäuren* dargestellt, durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf erstere. 10 Grm. α-Kresol gaben auf diese Weise nur 0,2 Grm. *α-Kresotinsäure*. Diese schmilzt bei 147 bis 150°, ist löslich in kochendem Wasser, krystallisirt in langen Nadeln und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie (3)

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 284; Bull. soc. chim. [2] XII, 221; Zeitschr. Chem. 1869, 578. — (2) In der S. 447 angeführten Abhandlung. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 712; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 224.

Kresotinsäure.

erhielten diese Säure auch beim Zusammenschmelzen des xylolsulfos. Kali's mit Kalihydrat. (1000 Grm. Xylol aus Steinkohlentheeröl wurden mit Schwefelsäure verbunden, aus der entstandenen Sulfosäure das Kalisalz dargestellt, das mit Kalihydrat zersetzt wurde.) Nach Auflösung der Schmelze in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure wurde mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug mit Sodalösung geschüttelt und darauf abgehoben. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Gemenge von Xylenolen zurück, welche nicht gut getrennt werden konnten. Die von der Bearbeitung des Aetherauszugs resultirende wässerige Sodalösung wurde eingeengt, mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene α-Kresotinsäure (beobachteter Schmelzpunkt 147 bis 150°) mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt. Die Bildung der *β-Kresotinsäure* aus β-Kresol geht viel leichter vor sich, wie im vorhergehenden Falle. Da das β-Kresol noch α-Kresol enthielt, so entstanden auch die entsprechenden Kresotinsäuren. Das ausgeschiedene Gemisch beider Säuren wurde mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht und die aus jeder Auskochung erhaltene Portion besonders gesammelt. Die letzten Auskochungen enthielten nur α-Kresotinsäure, die ersten Auskochungen *β-Kresotinsäure*. Sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in langen, bei 114° schmelzenden Nadeln. Eisenchlorid färbt die Säure violett. Ihr Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als brauner Syrup zurück. *γ-Kresotinsäure* bildet sich aus *γ-Kresol*, Kohlensäure und Natrium sehr leicht und in grofser Menge. Sie ist löslich in kochendem Wasser, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 168 bis 173° und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Das Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zu Sternen vereinigten Nadeln.

Bromphtalsäure.

A. Faust (1) beschreibt die *Bromphtalsäure* $C_8H_5BrO_4$

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 107; Bull. soc. chim. [2] XII, 317.

Bromphtalsäure.

und *Nitrophtalsäure* $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4$ und einige ihrer Salze. *Brom* tritt nur schwierig in *Phtalsäure* ein; selbst nach 24-stündigem Erhitzen von reiner Phtalsäure mit überschüssigem Brom (im Verhältniſs 4 : 5) und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° war noch ein groſser Theil der Phtalsäure unverändert geblieben. Der Röhreninhalt wurde zur Trockene verdampft, durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei die Bromphtalsäure in der Mutterlauge bleibt, von der Phtalsäure möglichst befreit, dann in das Kalisalz verwandelt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heiſsem 90-grädigem Alkohol gereinigt. Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes wurde die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Die *Bromphtalsäure* hat groſse Neigung, aus ihren Lösungen, wenn sie noch nicht ganz rein ist, als allmälig erhärtendes Oel sich abzuscheiden. Rein bildet sie ein weiſses Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, das zwischen 136 bis 138° schmilzt. Das *Kalisalz* $C_8H_3Br\Theta_4K_2 + 2\,H_2\Theta$ krystallisirt aus heiſsem Alkohol in langen weiſsen glänzenden Nadeln, zerflieſst an der Luft, verliert sein Krystallwasser bei 120°. Aus demselben wurden nachfolgende Salze durch doppelte Umsetzung erhalten : *Barytsalz* $C_8H_3Br\Theta_4Ba + 2\,H_2\Theta$, weiſses, bei Vergröſserung krystallinisch erscheinendes Pulver, schwer löslich in Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 140°. *Bleisalz* $C_8H_3Br\Theta_4Pb$. Weiſses Pulver, in Wasser fast unlöslich, auch auf Zusatz von Essigsäure. Beim Kochen mit viel Essigsäure erfolgt Lösung, aus der sich beim Erkalten ein Krystallpulver abscheidet. *Kupfersalz* $C_8H_3Br\Theta_4Cu$. Hellblaues Pulver, schwer löslich in Wasser. *Silbersalz* $C_8H_3Br\Theta_4Ag_2$. Weiſser käsiger Niederschlag, schwer löslich in Wasser. Der *Aethyläther* wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von Bromphtalsäure in absolutem Alkohol mit trockenem Salzsäuregas. Er ist ein schwach gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, siedet bei etwa 295° unter schwacher Zer-

Nitrophtalsäure.

setzung. Die *Nitrophtalsäure* wurde erhalten durch Digestion von Phtalsäure mit einem Gemische gleicher Theile roher Salpetersäure und Schwefelsäure. Nach 24 Stunden verdünnt man mit Wasser, wodurch der gröfste Theil der Nitrophtalsäure ausgeschieden wird; den Rest entzieht man mit Aether. Die so erhaltene Säure wird in das Kalisalz verwandelt, und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem 90-grädigem Alkohol gereinigt. Aus der wässerigen Kalisalzlösung wird die *Nitrophtalsäure* mit Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Sie krystallisirt aus Aether in blafsgelben Prismen, die zwischen 208 bis 210° schmelzen, unter Wasserabgabe und Bildung von Anhydrid. Sie ist leicht löslich in Wasser und Aether. Das *Kalisalz* $C_8H_3(NO_2)O_4K_2 + H_2O$ wird durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Alkohol in gelblichen Krystallen erhalten. Aus heifsem 90-procentigem Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, aber luftbeständig, verliert das Krystallwasser bei 120°. Das *saure Ammoniumsalz* $C_8H_3(NO_2)O_4NH_4 . H + H_2O$ scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des neutralen Salzes mit freier Säure in feinen gelblichweifsen Nadeln aus. Das neutrale Salz krystallisirt schwer. Das *Barytsalz* $C_8H_3(NO_2)O_4Ba + 2H_2O$ krystallisirt aus übersättigter Lösung in gelblichen, glänzenden Blättern. Schwer löslich. Krystallwassergehalt ist bei verschiedenen Krystallisationen verschieden. Vorstehende Angabe bezieht sich auf den Mittelwerth. Verliert sein Krystallwasser bei 150°. Das *Zinksalz* $C_8H_3(NO_2)O_4Zn + 1^1/_2H_2O$ ist ein gelbes Pulver, das bei Vergröfserung aus quadratischen Tafeln zu bestehen scheint. Leicht löslich in Wasser. Verliert sein Krystallwasser bei 130°. *Bleisalz* $C_8H_3(NO_2)O_4Pb + 1^1/_2H_2O$. Schwer löslicher weifser Niederschlag. Das *saure Kupfersalz* $(C_8H_4(NO_2)O_4)_2 . Cu + 5H_2O$ scheidet sich beim Erhitzen einer klaren Lösung des Kalisalzes und schwefels. Kupferoxyds als schwer lösliches blaugrünes Pulver aus, das aus mikroscopischen

Nadeln besteht. Verliert sein Krystallwasser bei 150°. *Silbersalz* $C_8H_3(NO_2)O_4Ag_2$, weifses, schwer lösliches Pulver. Der Aethyläther bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als allmälig krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Die beschriebene *Nitrophtalsäure* scheint dieselbe zu sein, welche Laurent durch anhaltendes Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhalten hat. Neben dieser *Nitrophtalsäure* tritt noch eine andere, wahrscheinlich mit ihr *isomere* in geringer Menge auf, deren *Barytsalz* $C_8H_3(NO_2)O_4Ba + H_2O$ ein rothes, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver darstellt.

Synthese der Terephtalsäure.

Während Carius (1) durch Oxydation der Benzoësäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure, neben *Ameisensäure* und Kohlensäure nur *Phtalsäure* erhielt, giebt A. C. Oudemans (2) an, dafs sich hierbei auch *Terephtalsäure* bilde. Er kochte das Product der Einwirkung von Benzoësäure, Braunstein und Schwefelsäure mit Kalk und viel Wasser aus, filtrirte und dampfte ein. Hierbei schied sich allmälig ein sehr schwer lösliches Kalksalz in voluminösen Krusten ab. Die aus diesem Kalksalz abgeschiedene Säure enthielt neben Benzoësäure noch eine in kochendem Wasser kaum lösliche Substanz, welche sich durch folgende Eigenschaften als *Terephtalsäure* auswies. Sie ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, in Alkalien sehr leicht löslich; aus einer sehr verdünnten warmen Lösung in Ammoniak durch Salzsäure niedergeschlagen, trocknet sie auf dem Filter zu einer seideglänzenden, papierartigen Masse ein. Sie sublimirt bei ziemlich hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen. Ein Theil derselben wurde durch Erhitzen mit der $2^1/_2$-fachen Menge Phosphorchlorid in die Chlorverbindung des Säureradicals übergeführt und daraus nach möglichst vollständiger Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids durch Behandeln mit Methylalkohol der correspondirende *Methyläther* $C_8H_4(CH_3)_2O_4$ bereitet. Der-

(1) Jahresber. f. 1868, 549. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 84.

selbe ist schwer löslich in Alkohol und zeigt sich, aus diesem umkrystallisirt, als ein Haufwerk von flachen, sehr glänzenden weifsen Nadeln, die bei 140° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Ein anderer Theil der Säure wurde der beschriebenen Methode analog in den *Aethyläther* $\mathrm{C_8H_4(C_2H_5)_2O_4}$ umgewandelt. Dieser ist in Weingeist sehr löslich und schmilzt bei 44°. Breitet man eine kleine Menge dieser Schmelze auf einer Glasplatte aus, so beharrt sie einige Zeit in einem Zustande der Ueberschmelzung. Allmälig bilden sich an verschiedenen Stellen kleine Krystallpünktchen, welche die Centra nach Aufsen sich verbreitender Krystallnadeln bilden. Diese Eigenschaft des Aethyläthers der Terephtalsäure kann nach Oudemans zur Erkennung selbst kleiner Mengen Terephtalsäure dienen. Bei der beschriebenen Methode beträgt die Ausbeute an Terephtalsäure bei Anwendung von 30 bis 50 Grm. Benzoësäure, nach viertägiger Einwirkung 0,7 bis 1,0 Grm.

Mellithsäure.

Perubalsam.

J. Kachler (1) bestätigt zunächst frühere (2) Angaben, dafs der Perubalsam neben Zimmtsäure und Harzen wesentlich *Zimmtsäure-Benzyläther* enthalte und empfiehlt zur Darstellung des Benzylalkohols folgendes Verfahren. Der Perubalsam wird mit seinem doppelten Volum concentrirter alkoholischer Kalilauge geschüttelt (wobei zimmts. Kali sich abscheidet), hierauf warmes Wasser zugesetzt und das sich abscheidende Oel mit dem vierfachen Volum wässeriger Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht so lange erhitzt, bis die früher getrennten Schichten sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst haben. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden abgeprefst und die Lauge verdünnt und gekocht, wobei der Benzylalkohol übergeht. Der Benzylalkohol war nur schwach gelblich gefärbt und destillirte bei 202-205°. Die zuletzt abgeschiedenen Krystalle

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 523; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 512; J. pr. Chem. CVII, 307; Chem. Centr. 1869, 905; Zeitschr. Chem. 1870, 59; Bull. soc. chim. [2] XIII, 460. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 566.

Perubalsam. waren ein Gemenge von zimmts. und benzoës. Kali, von welch' letzterer Säure Kachler annimmt, dafs sie durch Oxydation des Benzylalkohols entstanden sei, weil durch directe Verseifung des Perubalsams mit weingeistiger Kalilauge *nur* Zimmtsäure erhalten werde. Destillirt man das rohe Oel, welches durch Schütteln von Perubalsam mit wässeriger Kalilauge erhalten wird, so geht neben Benzylalkohol *Stilben* $C_{14}H_{12}$ in bei 120°,7 schmelzenden Krystallen über. Die alkalische Lauge enthält neben benzoësäurehaltiger Zimmtsäure ein vanilleartig riechendes *Harz*, das beim Schmelzen mit 3 Th. Kalihydrat viel *Protocatechusäure* lieferte. Kachler untersuchte noch die Schmelzpunkte verschiedener Mischungen von Benzoësäure und Zimmtsäure :

Zimmtsäure	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Benzoësäure	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmelzp.	133°,3	126°,6	118°	108°	98°,7	84°,3	87°,1	101°	106°	111°,5	123°,3

C. Kraut (1) hat gleichfalls den Perubalsam untersucht und dabei folgende Resultate erhalten. Das nach dem Schütteln von Perubalsam mit Natronlauge und Aether aus der ätherischen Schicht durch Abdestilliren und Trocknen im Wasserstoffgas bei 120° erhaltene *Perubalsamöl*, gab bei der Destillation (am Besten im Kohlensäurestrom und unter vermindertem Druck) zunächst wenig *Benzylalkohol*, dann als Hauptmenge *benzoës. Benzyläther* $C_7H_7O . C_7H_5O$, eine farblose, dickölige, bei 303 bis 304° (corr.) siedende Flüssigkeit von 1,114 spec. Gew. bei 18°,5. Bei Gegenwart von Wasser zersetzt er sich beim Erhitzen. Bei etwa 360° destillirt endlich *Zimmtsäure-Benzyläther* $C_7H_7O . C_9H_7O$, ein Oel von 1,050 spec. Gew. bei 23°. In der Retorte blieben noch dunkle, dickflüssige Massen und im Destillat ist etwas *Stilben* enthalten. Das nicht destillirte

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 180; Ann. Chem. Pharm. CLII, 129; Zeitschr. Chem. 1869, 437; Chem. Centr. 1869, 904.

Perubalsamöl wurde mit weingeistiger Kalilauge verseift und unter den Producten aufser Zimmtsäure und Benzoësäure nur Benzylalkohol, nie Zimmtalkohol nachgewiesen. Kraut schliefst hieraus, dafs wenigstens der von Ihm untersuchte Perubalsam kein Styracin enthalten habe. Dafs der daraus dargestellte Zimmtsäure-Benzyläther nicht krystallisirte, möchte von unvollkommener Reinheit desselben herrühren.

Perubalsam.

Das Harz des Perubalsams löst sich in Alkalien und wird durch Säuren als gelbes, beim Erhitzen schmelzendes Pulver gefällt; es enthält 66,3 bis 67,3 pC. Kohlenstoff und 6,2 bis 6,3 pC. Wasserstoff.

Phloretinsäure.

L. Barth (1) fand, dafs die Phloretinsäure beim Schmelzen mit 6 Th. Kalihydrat Paraoxybenzoësäure liefert (Schmelzpunkt 210°), wie die isomere Hydroparacumarsäure (vgl. unten).

Phenylpropionsäure.

J. Buchanan und C. Glaser (2) haben aus der *Phenylpropionsäure* (3) durch Einführung eines Atoms Sauerstoff die Paramodification der *Oxyphenylpropionsäure* erhalten, welche mit der *Hydroparacumarsäure* von Hlasiwetz (4) identisch ist. Sie theilen über die hierbei dargestellten Verbindungen Folgendes mit. Zunächst wurde die Hydrozimmtsäure durch Behandlung mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unter Abkühlen in *Nitrophenylpropionsäure* $Є_6H_4(NH_2)Є_3H_5Θ_2$ verwandelt, welche schwach gelbe federförmig gruppirte Krystalle bildet. Sie erweicht in der Wärme und ist bei 153° vollständig geschmolzen. Kaltes Wasser löst sie wenig, kochendes leichter, Aether und Weingeist ziemlich leicht. Bei der Oxydation giebt sie Nitrodracylsäure, gehört daher der *Parareihe* an. Die

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 11; Ann. Chem. Pharm. CLII, 96; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 528; J. pr. Chem. CVII, 405; Chem. Centr. 1869, 761; Zeitschr. Chem. 1870, 113. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 193; Chem. Centr. 1869, 937; Bull. soc. chim. [2] XIII, 77. — (3) Jahresber. f. 1866, 367. — (4) Jahresber. f. 1867, 482.

Phenylpropionsäure.

durch Reduction mit Zinn und Salzsäure daraus dargestellte *Amidophenylpropionsäure* $C_6H_4(NH_2)C_3H_5O_2$ schmilzt bei 131° und giebt unbeständige, an der Luft sich oxydirende Verbindungen mit Basen. Ihr *salzs. Salz* $C_6H_4(NH_2)C_3H_5O_2 . HCl$ bildet grofse vierseitige, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Prismen. Das *schwefels. Salz* $2 C_9H_9NH_2O_2 . H_2SO_4$ krystallisirt aus Wasser in grofsen Krystallwarzen, aus Weingeist in Nadeln. Auch das salpeters. Salz krystallisirt gut. Bei der Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure entsteht das dem Carbostyryl (1) entsprechende *Hydrocarbostyryl* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\C_3H_4O\end{matrix}\right\rangle$ als Nebenproduct, und scheidet sich beim Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser in Nadeln aus. Es schmilzt bei 160°, destillirt unzersetzt, löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether, sowie in concentrirter Salzsäure, woraus es durch Wasser gefällt wird. Es enthält H_2O weniger als die Amidophenylpropionsäure, läfst sich aber aus dieser weder darstellen, noch in sie verwandeln.

Leitet man unter Abkühlung einen Strom von salpetriger Säure in die Lösung von salzs. Amidophenylpropionsäure in absolutem Weingeist, so scheiden sich beim Stehen vierseitige Nadeln, ohne Zweifel das *Chlorid* der *Diazophenylpropionsäure* $C_6H_4(N . NCl)C_3H_5O_2$ ab, die sehr zerfliefslich sind und beim Kochen in verdünnter wässeriger Lösung Stickstoffgas entwickeln. Die braune Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt, mit Bleicarbonat gesättigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingeengt. Es schied sich *Oxyphenylpropionsäure* $C_6H_4(OH)C_3H_5O_2$ in kleinen, bei 125° Prismen aus. Sie ist leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Das *Barytsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba$ bildet krystallinische Warzen. Das *Silbersalz* ist ein weifser amorpher Niederschlag, oder bildet kleine Nadeln. Ein

(1) Jahresber. f. 1852, 494.

Tropfen *Eisenchlorid* färbt die kalte Lösung der Säure erst blau, dann tritt milchige Trübung ein. Concentrirte Salpetersäure färbt die kalte Lösung der Säure roth, und scheidet nach längerer Zeit lange Nadeln einer Nitroverbindung ab. Alkalische Kupferlösung wird beim Kochen reducirt.

Phenylpropionsäure.

Durch Behandlung obiger Diazoverbindung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in der Wärme schied sich *Bromphenylpropionsäure* $ӨC_6H_4Br . ӨC_3H_5Ө_2$ ab, identisch mit der früher von Glaser (1) aus Hydrozimmtsäure dargestellten Säure. Beide geben bei der Oxydation Parabrombenzoësäure.

Phenylangelicasäure.

R. Fittig und P. Bieber (2) haben die der Zimmtsäure homologe *Phenylangelicasäure* $ӨC_{11}H_{12}Ө_2$ synthetisch [nach Analogie der Reaction von Bertagnini (3)] dargestellt. Gleiche Gewichtstheile Bittermandelöl und Butyrylchlorid (aus Gährungsbuttersäure) wurden in zugeschmolzenen Röhren lange Zeit auf 120 bis 130° erhitzt, die Masse mit verdünntem kohlens. Natron gekocht und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene Säure wurde in das Kalk- oder Barytsalz verwandelt und hieraus mit Salzsäure gefällt. Aus heifsem Wasser krystallisirt sie in feinen langen farblosen Nadeln, die bei 81° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in heifsem Wasser, mehr noch in Weingeist. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Barytsalz* $(ӨC_{11}H_{11}Ө_2)_2Ba$, farrenkrautartige Nadeln, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich. Das *Kalksalz* $(ӨC_{11}H_{11}Ө_2)_2Ca$ gleicht dem Barytsalz. Durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt sie Bittermandelöl und Benzoësäure. Abgesehen von der Bildung vieler Nebenproducte erklärt

(1) Jahresber. f. 1866, 370. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 332; Chem. Centr. 1869, 935; Bull. soc. chim. [2] XII, 392; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 358. — (3) Jahresber. f. 1856, 473.

sich die Entstehung der Phenylangelicasäure nach der Gleichung :

Bittermandelöl Butyrylchlorid Phenylangelicasäure

$$\Theta_6H_5.\Theta H\Theta + \Theta H_3.\Theta H_2.\Theta H_2.\Theta\Theta Cl = \Theta_6H_5.\Theta H.\Theta H.\Theta H_2.\Theta H_2.\Theta\Theta.\Theta H + HCl.$$

Mellithsäure.

A. Baeyer (1) hat Seine, früher nur ihren Hauptresultaten nach bekannt gewordenen (2) Untersuchungen über *Mellithsäure* jetzt ausführlich mitgetheilt. Nachdem Er zunächst die früher bekannten Salze und Amidverbindungen der Säure nach der verdreifachten Molecularformel interpretirt, bemerkt Er weiter, dafs das *Chlorid* $\Theta_6(\Theta\Theta Cl)_6$ durch Erhitzen der Mellithsäure mit der nöthigen Menge von Phosphorchlorid und fractionirte Destillation bereitet, als farbloses Oel erhalten wird, das beim Erkalten zu einer weichen Masse erstarrt. Es ist in Aether leicht löslich und wird von Wasser beim Kochen langsam unter Bildung von Mellithsäure gelöst.

Die Mellithsäure wird, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, leicht von Natriumamalgam reducirt, wobei man später im Wasserbad erwärmt und so viel Wasser zufügt, dafs keine Trennung in zwei Schichten erfolgt. Nach etwa 14 Tagen ist die Einwirkung beendigt; man neutralisirt mit Essigsäure, fällt die *Hydromellithsäure* mit Bleizucker aus, und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die Säure bleibt beim Verdunsten als ein allmälig krystallinisch erstarrender Syrup zurück. Sie löst sich sehr leicht in Wasser oder Weingeist, schwer in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Wasserverlust und bräunt sich in höherer Temperatur unter Kohlensäureentwickelung, zuletzt verkohlt sie. Ihre Formel $\Theta_{12}H_{12}\Theta_{12}$ zeigt, dafs die Mellithsäure 6 At. Wasserstoff aufgenommen hat. Sie ist sechsbasisch, bildet mit den Alkalien leicht lösliche,

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 1; zum Theil Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 94; Zeitschr. Chem. 1869, 397; Bull. soc. chem. [2] XIII, 540; Chem. Centr. 1870, 264. — (2) Jahresber. f. 1866, 410.

mit den Erden und schweren Metallen theils lösliche, theils unlösliche Salze. Essigs. Kalk giebt in der Kälte keinen Niederschlag, aber beim Erhitzen entsteht eine beim Erkalten wieder verschwindende Fällung. Essigs. Magnesia giebt weder kalt noch warm einen Niederschlag, essigs. Baryt schon in der Kälte Flocken; essigs. Zink in der Kälte einen krystallinischen Niederschlag, löslich in überschüssiger Essigsäure, wieder fällbar durch Kochen. Essigs. Mangan verhält sich wie Kalklösung, essigs. Kupfer giebt einen flockigen bläulich-weifsen Niederschlag; essigs. Blei einen weifsen, etwas in Wasser, leicht in Essigsäure löslichen Niederschlag. Salpeters. Silber giebt keine Fällung. Das Ammoniak- sowie das Natronsalz trocknen gummiartig ein.

Das heifs gefällte *Bleisalz* entsprach der Formel $Ɵ_{12}H_6Θ_{12}Pb_3$ (bei 150° getr.). Das gleichfalls amorphe *Silbersalz* ist $Ɵ_{12}H_6Θ_{12}Ag_6$. Der *Aether* der Hydromellithsäure wird durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Lösung der Säure als dickflüssiges Oel erhalten. Er zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung flüssiger und starrer Producte. Mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid erhitzt, löst sich die Säure auf und durch Wasser wird eine gelbliche, schmierige Substanz, wahrscheinlich das Chlorid der Säure, abgeschieden. Uebermangansäure wirkt auf die alkalische Lösung der Säure nur langsam ein, Salpeter-Schwefelsäure greift sie nicht an. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, sowie beim längeren Stehen geht sie in Isohydromellithsäure über. Mit Brom und Wasser auf 130° erhitzt, wird ein Theil der Säure zerstört, ein anderer verwandelt sich durch die Bromwasserstoffsäure in Isohydromellithsäure. Erhitzt man die Säure mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, bis nahe beim Siedepunkt der Säure keine Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure mehr stattfindet, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung ein Gemenge von Iso-

Mellithsäure. pyromellithsäure und Trimesinsäure. Letztere hinterblieb bei der Behandlung mit Wasser und zeigte nach der Reinigung die von Fittig (1) angegebenen Eigenschaften. Ihr gut krystallisirtes *Barytsalz* $(C_9H_5O_6)_2Ba$ (bei 180° getr.) enthielt nach langem Stehen über Schwefelsäure nur $1^1/_2$ Mol. Wasser.

Die durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser, hierauf durch Verwandlung in Bleisalz und Schütteln der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung mit Aether weiter gereinigte *Isopyromellithsäure* $C_6H_2(CO_2H)_4$ bildet warzige, bei 238° schmelzende Krusten. In Wasser sehr leicht, auch in wässerigem Aether leicht löslich, wird sie von trockenem Aether schwer gelöst. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie leicht löslich, wenig in verdünnter. Sie sublimirt zum Theil beim Erhitzen. Die Säure giebt mit essigs. Magnesia weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag, mit essigs. *Kalk* nach kurzer Zeit einen krystallinischen, mit essigs. Baryt einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen körnig-krystallinisch wird. Chlorbaryum scheidet beim Stehen kleine Krystalle von octaëdrischem Habitus $(C_{10}H_5O_8)_2Ba$ ab. Hierdurch ist die Isopyromellithsäure von der *Pyromellithsäure* (welche durch Chlorbaryum in feinen Nadeln gefällt wird), sowie von der *Trimesinsäure* (welche büschelförmig gruppirte Nadeln abscheidet) zu unterscheiden. Essigs. *Zink* trübt die Lösung beim Kochen vorübergehend. Essigs. *Mangan* giebt in der Hitze einen bleibenden krystallinischen Niederschlag. Aehnlich verhält sich essigs. *Kupfer*. Essigs. *Blei* giebt einen flockigen Niederschlag, der selbst beim Kochen in überschüssiger Essigsäure schwer löslich ist. Salpeters. Silber giebt keinen Niederschlag. Die concentrirte Säurelösung giebt mit Ammoniak zuerst ein krystallinisches *saures Salz*; das *neutrale* Salz ist sehr leicht lös-

(1) Jahresber. f. 1868, 376.

lich, krystallisirt aber beim Verdunsten. *Silberlösung* giebt hiermit einen aus kurzen dicken Nadeln bestehenden Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf isopyromelliths. Ammoniak bildet sich leicht *Hydroisopyromellithsäure* $C_{10}H_{10}O_8$, welche auf die nämliche Weise wie die Hydromellithsäure isolirt, aus der concentrirten Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt wurde. Die Säure hinterbleibt beim Verdampfen als ein allmälig gummiartig eintrocknender Syrup. In Wasser ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt beim Erwärmen, liefert bei weiterem Erhitzen ein öliges Destillat (Hydrobenzoësäure?) und hinterläfst einen geringen Rückstand. Essigs. *Baryt* oder Barytwasser geben in concentrirter Lösung einen amorphen, beim Erwärmen zunehmenden Niederschlag; essigs. *Mangan* erst beim Kochen einen in der Kälte wieder verschwindenden Niederschlag. Essigs. *Blei* giebt einen amorphen weifsen Niederschlag $C_{10}H_6O_8Pb_2$ (bei 150° getr.). Salpeters. Silber giebt nicht mit der Säure, aber mit dem Ammoniaksalz einen weifsen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag $C_{10}H_6O_8Ag_4$ (bei 120° getr.), der sich am Licht schnell färbt und trocken erhitzt, verpufft. Mit Jodäthyl erhitzt, liefert das Silbersalz einen öligen Aether, der bei der Destillation sich zersetzt.

Bei dem Erhitzen der Hydroisopyromellithsäure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure sublimirt unter reichlicher Gasentwickelung *Benzoësäure* und *Phtalsäure-Anhydrid*; nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgeschüttelt, löst dieser, neben Isopyromellithsäure, *Isophtalsäure* und eine als *Hemimellithsäure* $C_9H_6O_6$ bezeichnete Säure auf. Sie wurden als Barytsalze getrennt. Das schwerlöslichste Barytsalz, welches hauptsächlich letztere Säure enthält, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und aus der Lösung die Säure durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Die Hemimellithsäure bildet schöne farblose Nadeln. Sie schmilzt bei 185° theilweise, zersetzt sich aber dabei, indem

Mellithsäure. ein Sublimat von Benzoësäure und Phalsäure-Anhydrid entsteht. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, krystallisirt aber nur langsam wieder aus; in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist sie sehr schwer löslich. Das Ammoniaksalz krystallisirt strahlig; es giebt mit Chlorbaryum einen krystallinischen Niederschlag $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 5H_2O$, der bei 160° 3 Mol. Wasser verliert. Dasselbe Salz wird aus der concentrirten Lösung der Säure durch Barytwasser gefällt. Essigs. Blei giebt mit der Säure einen flockigen Niederschlag; salpeters. Silber giebt einen in der Wärme löslichen, beim Erkalten krystallinisch sich abscheidenden Niederschlag von der Formel $C_6H_2Ag_4O_8$ (bei 120° getr.). Es verpufft beim Erhitzen.

Die bei der Destillation der Mellithsäure auftretende, von Erdmann (1) entdeckte Säure entspricht, wie Gerhardt (2) zuerst zeigte, der Formel $C_{10}H_6O_8$. Sie wird übrigens zunächst als *Anhydrid* $C_{10}H_2O_6$ erhalten :

$$C_{12}H_6O_{12} = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + C_{10}H_2O_6.$$

Dieses Anhydrid sublimirt in langen Nadeln oder destillirt beim schnellen Erhitzen der Pyromellithsäure als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Es schmilzt bei 286° (die Säure bei 264°), löst sich leicht in heifsem Wasser, wobei es in Säure übergeht. Das Chlorid der Säure erhält man aus ihr durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Phosphorchlorid und fractionirte Destillation. Es geht zuletzt krystallinisch über und läfst sich durch Auflösen in Aether von beigemengtem Anhydrid und Oxychlorid befreien. Der *Aethyläther* der Säure $C_6H_2(CO_2C_2H_5)_4$, durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100° erhalten, krystallisirt in kurzen platten Nadeln, schmilzt bei 53° und sublimirt in höherer Temperatur. In Wasser ist er unlöslich, in Weingeist löslich.

(1) Jahresber. f. 1851, 386. — (2) Traité de chim. organ. III, 338.

Die Pyromellithsäure wird durch Natriumamalgam in ähnlicher Weise wie die Mellithsäure reducirt, doch dauert die durch gelindes Erwärmen zu unterstützende Operation drei bis vier Wochen. Auf die gleiche Weise wie die Hydroisopyromellithsäure gereinigt, wird die *Hydropyromellithsäure* $C_{10}H_{10}O_8$ als farbloser, allmälig krystallinisch erstarrender Syrup erhalten. Sie ist nicht zerfließlich, aber sehr leicht löslich in Wasser, schmilzt beim Erhitzen unter Aufschäumen und liefert ein farbloses, krystallinisch erstarrendes Destillat. Gegen Metalllösungen verhält sie sich der Hydromellithsäure ähnlich, nur sind erstere Salze etwas löslicher. Durch Erhitzen mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure liefert die Hydropyromellithsäure unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure etwas Benzoësäure, und im Rückstand neben Pyromellithsäure Isophtalsäure und eine neue, als *Trimellithsäure* $C_9H_6O_6$ bezeichnete Säure. Die Säuren wurden zunächst der verdünnten Lösung mit Aether entzogen, zuerst in Barytsalze verwandelt, der schwerer lösliche Theil in Bleisalz übergeführt und die daraus abgeschiedene Säure nach dem Schmelzen mit Aether behandelt, wobei das Anhydrid der Pyromellithsäure zurückblieb, die Trimellithsäure in Lösung ging. Sie krystallisirt in undeutlichen warzenförmigen Massen, schmilzt bei 216°, und destillirt in höherer Temperatur in beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oeltropfen. In Wasser und in Aether ist sie ziemlich leicht löslich. Das Ammoniaksalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in concentrisch vereinigten Nadeln. Chlorbaryum fällt nicht die Säure, aber mit dem Ammoniaksalz giebt es, namentlich reichlich beim Kochen, warzenförmige Krystalle des *Barytsalzes* $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 3\,H_2O$. Mit essigs. Blei giebt die Säure einen flockigen, in Essigsäure fast unlöslichen Niederschlag. Silberlösung fällt die Säure, vollständiger auf Zusatz von Ammoniak.

Mellithsäure.

Die Hydromellithsäure verwandelt sich, wie erwähnt, unter verschiedenen Umständen in die isomere *Isohydro-*

Mellithsäure. *mellithsäure* $C_{12}H_{12}O_{12}$. Man erhitzt sie mit dem gleichen Volum starker Salzsäure auf 180⁰ (wobei eine geringe Nebenzersetzung durch Auftreten von etwas Kohlensäure sich bemerklich macht) und erhält so die Hauptmenge in büschelförmig gruppirten, kurzen dicken Säulen krystallisirt, den Rest gewinnt man durch Eindampfen und Ausziehen des trockenen Rückstandes mit Salzsäure. In Wasser ist sie leicht löslich, schwer in Salzsäure. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Aufblähen und hinterläfst sehr viel Kohle. Sie ist sehr beständig, wird z. B. durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 300⁰, oder Kochen mit einem Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nicht verändert. Chroms. Kali und Schwefelsäure greift sie leicht unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und anderer Producte an. Das *Ammoniaksalz* der Säure bleibt beim Verdampfen als wavellitartig erstarrender Syrup. Mit essigs. Baryt giebt die Säure eine flockige Fällung, löslich in wenig Essigsäure, essigs. Mangan erst in der Hitze eine flockige, wieder verschwindende Fällung. Essigs. Blei giebt einen flockigen, selbst in warmer verdünnter Essigsäure schwer löslichen Niederschlag $C_{12}H_6O_{12}Pb_3$ (bei 180⁰ getrocknet). Das *Silbersalz* ist ein weifser, feinkörniger Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt. Durch Behandlung desselben mit Jodmethyl bei 100⁰ wurde der *Methyläther* der Isohydromellithsäure $C_6H_6(CO_2CH_3)_6$ in bei 125⁰ schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Er ist nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist löslich.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verhält sich die Isohydromellithsäure eben so wie die Hydromellithsäure, doch bedarf sie zur Zersetzung einer höheren Temperatur und liefert dieselben Producte wie diese.

Beim Erhitzen der Isohydromellithsäure mit 6 At. Brom und Wasser auf 100⁰ entfärbt sich die Mischung nur sehr langsam, und es bleibt ein grofser Theil der Isohydromellithsäure (1) unverändert. Aehnlich, nur schneller ver-

(1) In der Originalabhandlung ist constant Hydromellithsäure angegeben, während offenbar Isohydromellithsäure gemeint sein mufs.

Mellithsäure.

laufend, ist die Reaction bei 180°. Neben Kohlensäure wurde unveränderte Säure und eine bromhaltige Säure beobachtet, welche das Brom leicht an Silberlösung abgiebt und beim Erhitzen verkohlt.

Von den nach der Theorie von Kekulé möglichen zwölf Benzolcarbonsäuren fehlen jetzt nur noch zwei, die anderen sind :

$C_6(CO_2H)_6$	Mellithsäure.		
$C_6H(CO_2H)_5$	Unbekannt.		
$C_6H_2(CO_2H)_4$	Pyromellithsäure.	Isopyromellithsäure.	Unbekannt.
$C_6H_3(CO_2H)_3$	Trimesinsäure.	Hemimellithsäure.	Trimellithsäure.
$C_6H_4(CO_2H)_2$	Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.
$C_6H_5(CO_2H)$	Benzoësäure.		

Hieran reihen sich die Hydrobenzolcarbonsäuren, von welchen bis jetzt nur fünf Glieder bekannt sind.

Bromcamphersäure.

Durch Erhitzen von trockener Camphersäure ($C_{10}H_{16}O_4$) mit Brom auf 120° erhielt F. Wreden (1) *Monobromcamphersäure-Anhydrid* $C_{10}H_{13}BrO_3$. Ergiebiger, mit 50 pC. Ausbeute, erhält man dieses Bromid durch Erhitzen des Anhydrids mit Brom; zuerst addirt sich das Brom zu, bei weiterem Erhitzen spaltet sich Bromwasserstoffsäure ab, welche beim Oeffnen der Röhre entweicht. Das bromirte Anhydrid wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt; es fängt bei 60° unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren an. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Beim Kochen dieses Bromanhydrids mit Wasser erhielt Wreden eine Säure $C_{10}H_{14}O_4$, welche leicht löslich in Aether, Alkohol und kochendem Wasser ist. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in federartig vereinigten Nadeln. Sie fängt bei 110° an zu sublimiren und schmilzt bei 201° (Erstarrungspunkt bei 197°). Bei längerem Erhitzen auf 200° zersetzt sich die Säure und der

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 552; Bull. soc. chim. [2] XIII, 367.

Schmelzpunkt wird erniedrigt. Das *Blei-* und *Kupfersalz* lösen sich in kochendem Wasser auf und krystallisiren beim Erkalten, das *Natronsalz* bildet einen zerfliefslichen Syrup. Das *Kalk-* und *Cadmiumsalz* sind in Wasser leicht löslich, letzteres krystallisirt in Nadeln beim Versetzen der Lösung mit Alkohol.

Naphtalincarboxylsäure.

A. Eghis (1) stellte nach dem Verfahren von Wurtz (siehe diesen Bericht S. 552) durch Erhitzen einer Mischung von Monobromnaphtalin und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam auf 110° *Naphtalincarboxylsäure* $C_{10}H_7 . CO_2H$ dar. Gleichzeitig erhielt Er eine gewisse Menge von Quecksilbernaphtyl (2). Durch Ausziehen der festgewordenen Masse mit Aether wurde eine noch viel unverändertes Monobromnaphtalin enthaltende Lösung des Aethyläthers der Säure erhalten, welche mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Salzsäure gefällt wurde. Durch Auskochen mit Wasser wurde die Säure beim Erkalten in kleinen weifsen, bei 160° schmelzenden Nadeln erhalten.

Piperinsäure.

R. Fittig und W. H. Mielck (3) haben die *Piperinsäure* einem eingehenderen Studium unterworfen. Sie stellten dieselbe nach der Methode von v. Babo und Keller (4) durch Erhitzen des Piperins mit alkoholischer Kalilösung dar. Die aus dem Kalisalze abgeschiedene und durch Umkrystallisiren gereinigte Piperinsäure schmilzt zuerst bei 216 bis 217°, die einmal geschmolzen gewesene Säure jedoch stets constant bei 212 bis 213°, und nicht, wie v. Babo und Keller angeben, bei 150°. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in feinen gelben Nadeln. Mit rei-

(1) Compt. rend. LXIX, 360; Bull. soc. chim. [2] XII, 197; Ann. Chem. Pharm. CLIV, 250; J. pr. Chem. CVII, 384; Zeitschr. Chem. 1869, 630. — (2) Jahresber. f. 1867, 715. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 326; Chem. Centr. 1869, 465; Bull. soc. chim. [2] XII, 389; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLII, 25. — (4) Jahresber. f. 1857, 418.

nem Wasser läfst sich die Piperinsäure tagelang auf 230° erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen, bei 235 bis 245° dagegen zersetzt sie sich vollständig in Kohlensäure und ein Gemenge von verschiedenen, nicht sauren harzartigen Körpern. Sehr verdünnte Salzsäure bewirkt anscheinend dieselbe Zersetzung schon bei einer Temperatur unter 160°, concentrirte Salzsäure schon bei 100°. Beim Erhitzen mit Aetzkalk zersetzt sich die Piperinsäure fast vollständig in Kohle, Kohlensäure und Wasser. Es tritt nur eine Spur eines dem Phenol sehr ähnlichen Oeles auf. Beim Erhitzen von 1 Mol. piperins. Kali mit 2 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Kalihydrat und Alkohol bildet sich nur Piperinsäure-Aether (Schmelzpunkt 77 bis 78°), aber keine Spur von Aethyl-Piperinsäure-Aether. Acetylchlorid läfst sich über reinem Piperinsäure-Aether abdestilliren, ohne diesen zu zersetzen und auch beim Erhitzen damit in zugeschmolzenen Röhren bleibt fast die ganze Menge des Aethers unverändert. Mit Jodphosphor und wenig Wasser, oder mit reiner Jodwasserstoffsäure erhitzt, liefert die Piperinsäure keine Spur einer flüchtigen Jodverbindung. Das Ergebnifs dieser Versuche führt zu dem Schlusse, dafs die beiden Sauerstoffatome, welche die Piperinsäure aufserhalb der Carboxylgruppe enthält, weder als Hydroxyl, noch als Meth- oder Aethoxyl u. s. w. vorhanden sind. Ein Gemisch von chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure oxydirt die Piperinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig bei gelindem Erwärmen zu Kohlensäure und Wasser. Wird eine wässerige Lösung von piperins. Kali mit einer Lösung von übermangans. Kali versetzt, so entfärbt sich jeder Tropfen des letzteren fast momentan, unter Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat. Die Lösung nimmt einen sehr angenehmen cumarinartigen Geruch an und liefert bei der Destillation einen gut krystallirenden Körper von der Zusammensetzung $C_8H_6O_3$, welchen Fittig und Mielck *Piperonal* nennen.

Piperinsäure.

Piperinsäure.

Piperinsäure				Piperonal		Oxalsäure				
$C_{12}H_{10}O_4$	+	$8O$	=	$C_8H_6O_3$	+	$C_2H_2O_4$	+	$2CO_2$	+	H_2O.

Das *Piperonal* krystallisirt aus Wasser in zolllangen, linienbreiten, stark glänzenden, völlig farblosen und durchsichtigen säulenförmigen Krystallen. Es ist in ungefähr 5- bis 600 Th. kaltem Wasser löslich, leichter in heifsem, leicht in kaltem Alkohol und in jedem Verhältnifs in siedendem Alkohol und in Aether. Es riecht dem Cumarin sehr ähnlich, schmilzt genau bei 37° und siedet ohne Zersetzung bei 263°. Es besitzt den scharf ausgeprägten Character eines Aldehyds, giebt mit saurem schwefligs. Natron eine dem schwefligs. Bittermandelöl-Natron sehr ähnliche, in Blättern krystallisirende, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Verbindung, mit alkoholischem Ammoniak einen in Wasser schwer löslichen basischen Körper und geht sowohl bei weiterer Oxydation, wie auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in eine um ein Sauerstoffatom reichere Säure über. Durch wässerige Alkalien wird es nicht verändert, sondern geht selbst bei der Destillation mit ziemlich concentrirter Kali- oder Natronlauge unzersetzt über. Daraus folgt, dafs es kein Phenol-Hydroxyl enthält. Mit Natriumamalgam liefert es mehrere Producte: zwei verschiedene, sehr schön krystallirende Körper, von alkoholischem Character, die durch Acetylchlorid in gut krystallisirende Aether verwandelt werden, eine flüssige Verbindung (wahrscheinlich etwas unreines unangegriffenes Piperonal) und eine halbflüssige, schwer zu reinigende Substanz, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Phenols besitzt. Neben Piperonal entsteht bei obiger Reaction in geringer Menge *Piperonylsäure* $C_8H_6O_4$, welche sich aus dem Destillationsrückstand durch Salzsäure abscheiden läfst. Aus reinem Piperonal erhält man die Piperonylsäure sehr leicht, wenn man zu der erwärmten wässerigen Lösung desselben so lange eine Lösung von übermangans. Kali hinzusetzt, bis der charac-

Piperinsäure.

teristische Geruch des Piperonals verschwunden ist, dann filtrirt, eindampft und mit Salzsäure fällt. Weniger rein erhält man diese Säure durch Kochen des Piperonals mit alkoholischem Kali. Die Piperonylsäure, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimation gereinigt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und in Aether schwer, in heifsem Alkohol leichter löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in sehr kleinen, aus Alkohol in gröfseren, nadelförmigen Krystallen. Sie sublimirt in grofsen, derben, völlig farblosen, spiegelnden Krystallen, die dem Anschein nach monokline Prismen mit schiefer Endfläche sind. Der Schmelzpunkt der mehreremal sublimirten Krystalle ist 227°,5 bis 228°,5. Diese färben sich dabei nicht, während die nur aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Säure zwar bei derselben Temperatur schmilzt, sich jedoch dabei gelb färbt. Die Sublimation beginnt schon vor dem Schmelzen. *Piperonyls. Kalk* $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$. Hübsche, meist büschelig vereinigte, farblose seideglänzende Nadeln oder Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht löslich. *Piperonyls. Baryt* $(C_8H_5O_4)_2Ba + H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es leicht löslich ist, in harten glänzenden Prismen. *Piperonyls. Kali* $(C_8H_5O_4K)$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen, harten, farblosen Prismen, aus Wasser in kleinen unansehnlichen Nadeln. In Wasser leicht, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich. *Piperonyls. Silber* $C_8H_5O_4Ag$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in grofsen schmalen farblosen, lichtbeständigen Blättchen. *Piperonyls. Zink.* Grofse farblose Spiefse, in kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit Eisenchlorid einen hell zimmetbraunen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid und salpeters. Bleioxyd weifse Fällungen. Durch Kupfersalze entsteht kalt ein lebhaft grün gefärbter Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit plötzlich seine Farbe

Piperinsäure. ändert und schwach hellblau, fast farblos wird. Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk und gegen Chromsäurelösung verhält sich die Piperonylsäure fast genau so, wie die Piperinsäure. Auch von verdünnter Salpetersäure wird sie leicht unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt. Natriumamalgam wirkt nur äufserst langsam auf die Säure ein, unter Bildung einer in heifsem Wasser und in Aether sehr leicht löslichen Säure, welche die allgemeinen Eigenschaften einer aromatischen Hydroxysäure besitzt. Die Piperonylsäure ist der Phtal-, Iso- und Terephtalsäure isomer. — Verdünnte Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die *Piperinsäure* ein. Es entsteht ein nicht saurer, amorpher, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslicher Körper, der bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure sich vollständig unter Bildung von viel Oxalsäure löst. Die von diesem Körper abfiltrirte Lösung enthält Piperonal oder eine bei 138 bis 139° schmelzende, gut krystallirende Nitroverbindung desselben. Beim Zusammenreiben von Piperinsäure mit etwas Wasser unter langsamem Zusatz von Brom verschwindet letzteres rasch, jedoch bleibt ein beträchtlicher Theil Piperinsäure unangegriffen, selbst wenn 2 Mol. Brom zu 1 Mol. Piperinsäure zugesetzt wurden. Löst man das mit Wasser gewaschene Product in heifsem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten Piperinsäure aus und die Mutterlauge hinterläfst beim Verdunsten einen nicht sauren harzigen Körper, der mit einer Lösung von kohlens. Natron versetzt und alsdann destillirt, als Destillationsproduct in sehr reichlicher Menge einen farblosen krystallinischen Körper liefert, der nicht vorher als solcher in dem Harz enthalten war; denn bei der Destillation mit reinem Wasser liefert das Harz den Körper nicht. Die Verbindung ist *Monobrompiperonal* $\mathrm{C_8H_5BrO_3}$. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen biegsamen, völlig farblosen und glänzenden Nadeln, schmilzt bei 129°, verflüchtigt sich

schon bei 70° merklich und aufserordentlich leicht mit Wasserdämpfen. Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt Monobrompiperonal in eine gut krystallisirende Nitroverbindung. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert es Piperonal und dessen Reductionsproducte. Wird Piperinsäure in Aether vertheilt und unter Umrühren allmälig Brom zugesetzt, so erhält man, nach Fittig und Mielck, keine besonders beständigen, krystallisirenden Verbindungen. Um Aufschlufs über die Natur der in obigem Harze enthaltenen Verbindung zu erhalten, brachten Fittig und Mielck 1 Mol. in Wasser vertheilte Piperinsäure mit 4 Mol. Brom in Aether gelöst zusammen. Alles Brom verschwand. Beim Schütteln mit einer Lösung von kohlens. Natron schieden sich, namentlich an der Grenze swischen wässeriger und ätherischer Schichte, zahlreiche kleine farblose, perlmutterglänzende Blättchen ab, während in dem Aether eine andere Verbindung gelöst blieb. Erstere Kryställchen lösen sich fast in jedem Verhältnifs in heifsem Alkohol; in Aether sind sie unlöslich. Aus verdünntem und absolutem Alkohol umkrystallisirt, wurden sehr regelmäfsig ausgebildete sechsseitige Tafeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich sind. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_9H_9Br_3O_6$ und liefern bei der Destillation mit Sodalösung Monobrompiperonal nach der Gleichung:

Piperinsäure.

$$C_9H_9Br_3O_6 = C_8H_5BrO_3 + CO_2 + 2\,HBr + H_2O.$$

In concentrirter Kalilauge lösen sie sich unter Zersetzung auf. Bei 80° färben sich die Krystalle, bei 127° schmelzen sie, bei 128° zersetzen sie sich unter Aufschäumen und hinterlassen eine braune, amorphe, theerige Masse. Die in dem Aether in Lösung gebliebene Substanz wurde durch Verdunstenlassen des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol in kurzen dicken farblosen Prismen erhalten, die bei 135 bis 136°,5 schmelzen. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen sowohl mit

Piperinsäure. $C_{12}H_8Br_2O_4$, als auch mit $C_{12}H_{10}Br_2O_4$ überein; allein beide Formeln sind gleich unwahrscheinlich, da die Verbindung keine Säure ist. Concentrirte wässerige Kalilauge läfst sie in der Kälte unverändert, bei ganz gelindem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth, scheidet ein rothes Oel ab und entwickelt den characteristischen Geruch des Piperonals, welches auch nach Zusatz von Wasser farblos mit den Wasserdämpfen übergeht. In der rückständigen alkalischen Flüssigkeit ist neben Bromkalium ein braunes, durch Säuren fällbares Harz enthalten. Bei der Destillation mit kohlens. Natron liefert diese Bromverbindung ebenfalls reines Piperonal. Die *Hydropiperinsäure* (1) verhält sich gegen Oxydationsmittel und gegen Brom der Piperinsäure sehr ähnlich. In neutraler Lösung giebt sie mit übermangans. Kali gleichfalls Piperonal, aber die Reaction ist weniger glatt, das überdestillirende Piperonal ist nicht so rein und aus dem Destillationsrückstand scheidet Salzsäure einen schwarzen, harzig-klebrigen Niederschlag ab. Fittig und Mielck vermuthen, dafs in dem *Piperonal* zwei Sauerstoffatome in der nämlichen Weise wie im *Chinon* gebunden sind und lassen eine der beiden Formeln :

$$C_6H_3\begin{cases}O_2\\CH_2.CHO\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}O_2\\CH_2\\CHO\end{cases}$$

für das Piperonal als möglich erscheinen, wonach die Hydropiperinsäure zur Piperinsäure in derselben Beziehung stünde, wie Hydrochinon zu Chinon. Die Versuche reichen jedoch zur Entscheidung der Frage nicht aus.

Euxanthonsäure. Durch Schmelzen des *Euxanthons* (2) mit Kalihydrat erhielt A. Baeyer (3) eine als *Euxanthonsäure* bezeichnete Säure von der Formel $C_{13}H_{10}O_5$. Sie krystallisirt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 272. — (2) Jahresber. f. 1849, 457. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 354; Zeitschr. Chem. 1869, 569; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLV, 257; Chem. Centr. 1870, 625.

Euxanthonsäure.

in Warzen oder langen gelben Nadeln, die in Wasser viel leichter als Euxanthon löslich sind. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften und giebt mit Bleiessig einen röthlich-gelben Niederschlag. Eisenchlorid färbt sie roth. Beim Erhitzen (sowie auch beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung) verwandelt sie sich unter Wasserverlust wieder in *Euxanthon*, dessen Formel $C_{13}H_8O_4$ durch neue Analysen bestätigt wurde. Das Euxanthon giebt beim starken Erhitzen mit Kalihydrat Hydrochinon. Es kann vielleicht als ein Chinon des Benzophenons betrachtet werden, $HO.C_6H_4.CO.C_6H_3.O_2$. Baeyer weist noch nach, dafs das Chlorsubstitutionsproduct des Euxanthons der Formel $C_{13}H_6Cl_2O_4$ entspricht, und dafs die *Porphyrin-* und *Oxyporphyrinsäure* Erdmann's wesentlich *Trinitroeuxanthon* $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$ sind.

Benzilsäure.

A. Jena (1) bemerkt, dafs bei der Darstellung der *Benzilsäure* $C_{14}H_{12}O_3$ aus Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ durch Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali öfter noch Benzoësäure zugleich auftritt. Neben der Benzoësäure bildet sich dann auch ein gut krystallisirter, bei 200° schmelzender Körper, dessen Untersuchung nicht vollendet wurde. Benzilsäure entsteht ebenfalls beim Erhitzen des Benzils mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren. Der Schmelzpunkt der reinen Benzilsäure liegt bei 150°. Wird die Benzilsäure anhaltend auf 180° erhitzt, so entsteht neben einem rothen Harze eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_5$ nach der Gleichung : $2\ C_{14}H_{12}O_3 - H_2O = C_{28}H_{22}O_5$. Sie besteht aus kleinen, bei 196° schmelzenden Nadeln und verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wieder in Benzilsäure. Mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wird die Benzilsäure in Wasser, Kohlensäure und Benzophenon ($C_{13}H_{10}O$) zerlegt: $C_{14}H_{12}O_3 + O = H_2O + CO_2 + C_{13}H_{10}O$.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 384; Zeitschr. Chem. 1869, 635.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180° bildet sich aus der Benzilsäure eine in schönen Nadeln krystallisirende, bei 146° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_2$ (Diphenylessigsäure).

Anthracencarbonsäure.

C. Graebe und C. Liebermann (1) haben durch Erhitzen von Anthracen mit flüssigem Phosgen auf 180° zuletzt auf 200° *Anthracencarbonsäure* $C_{14}H_9 . CO_2H$ dargestellt. Der Inhalt der Röhren wurde mit Sodalösung digerirt und die gelöste Säure mit Salzsäure gefällt. Aus Weingeist umkrystallisirt bildet sie lange, seideglänzende, hellgelbe Nadeln, die bei 206° schmelzen, dabei jedoch zum Theil in Anthracen und Kohlensäure zerfallen. Vollständig geschieht diefs bei stärkerem Erhitzen für sich oder mit Natronkalk. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Die Salze sind meist in Alkohol und in Wasser löslich. Das *Barytsalz* ist weifs, das krystallinische *Silbersalz* $C_{14}H_9AgO_2$ hellgelblich. Bei der Oxydation mit Chromsäure giebt sie Anthrachinon.

Amide und Nitrile.

Amide und CS_2.

Nach A. Ladenburg (2) verhält sich *Oxamid* zu Schwefelkohlenstoff ähnlich wie der Harnstoff, der nach der Gleichung :

$$CON_2H_4 + CS_2 = CSNH . NH_2 + COS$$

zerfällt. Die Zersetzung des Oxamids beginnt gegen 180° und ist erst über 200° vollendet. Die Röhren müssen stets nach mehrstündigem Erhitzen geöffnet werden. Es entweicht wesentlich Kohlenoxysulfid mit Kohlenoxyd und

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 678; Zeitschr. Chem. 1870, 213; Chem. Centr. 1870, 50; Bull. soc. chim. [2] XIII, 464. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 271; Zeitschr. Chem. 1869, 478.

wenig Schwefelwasserstoff, der Rückstand enthält Schwefelcyanammonium :

Amide und CS_2.

$$C_2O_2N_2H_4 + CS_2 = CSNH.NH_3 + COS + CO.$$

Erhitzt man *Acetamid* mit Schwefelkohlenstoff, so beginnt die Reaction unter 200°, doch findet erst über 210° bedeutende Gasentwickelung statt und gegen 250° explodiren die Röhren. Die Umsetzung scheint nach der Gleichung :

$$2(CH_3CONH_2) + CS_2 = CSNH.NH_3 + COS + CO + (CH_3)_2$$

vor sich zu gehen, doch treten auch, wohl secundär, Schwefel- und Cyanwasserstoff auf, bei Anwesenheit von Alkohol auch Mercaptan und Aethylbisulfid; statt des Aethylwasserstoffs scheint Wasserstoff zu entweichen, da im Rohr eine schwarze Masse zurückbleibt.

Amide fetter Säuren.

E. Linnemann (1) berichtet über einige secundäre und tertiäre *Amide* der Fettsäurereihe. Schon beim Abdampfen der wässerigen Lösung von ameisens. Methyl-, Aethyl- und Diäthylamin auf dem Wasserbad verwandelt sich ein Theil davon in das Amid, was vollständig bei der Destillation stattfindet. Versetzt man das Destillat kalt mit kohlens. Kali, so wird das Amid von dem Wasser abgeschieden und durch fractionirte Destillation rein erhalten.

Methylformamid $CHONH.CH_3$ wurde so als geruchlose dickliche Flüssigkeit erhalten. Spec. Gewicht 1,011 bei 19°, Siedepunkt 190° bei 0,14 (?) Meter Druck. Es ist mit Wasser und mit Weingeist mischbar, in Aether unlöslich, brennt mit violett gesäumter Flamme. Phosphorsäureanhydrid wirkt heftig darauf ein, wobei vorwiegend eine Spaltung in Kohlenoxyd und Methylamin stattfindet, aufserdem tritt etwas Blausäure auf. Chlorzink wirkt erst bei beginnendem Schmelzen darauf ein, es entweichen Kohlen-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 44; Chem. Centr. 1870, 188.

oxyd und Kohlenwasserstoffe, der Rückstand enthält kein Methylamin, sondern Ammoniak (das Platindoppelsalz desselben gab 43,73 pC. Platin).

Aethylformamid CHO.NH.C_2H_5 wurde als dickliche fast geruchlose Flüssigkeit von 0,952 spec. Gew. bei 21° erhalten, deren Siedepunkt bei 196 bis 197° liegt. Es mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether. Phosphorsäure-Anhydrid wirkt heftig darauf ein, wobei hauptsächlich Ammoniak und gasförmige Producte auftreten. Es verbreitet sich dabei Geruch nach Carbylaminen, welche doch nicht nachweisbar waren, und theilweise fand Verkohlung statt. Chlorzink zerlegt es beim Schmelzen unter Entweichen von Kohlenoxyd und Aethylen, während im Rückstand Ammoniak enthalten ist. Der Geruch nach Carbylaminen trat auf, doch waren solche nicht nachweisbar. (Vgl. die Angaben von Chapman und Smith S. 305.) Linnemann giebt folgende Zersetzungsgleichung :

$$CHO.NH.C_2H_5 = CO + C_2H_4 + NH_3.$$

Auch bei lange anhaltendem Sieden zersetzt sich das Aethylformamid in Kohlenoxyd und Aethylamin, doch entstand zugleich krystallisirtes kohlens. Aethylamin und eine heftig riechende Substanz, von der es unentschieden blieb, ob sie blaus. Aethylamin oder Aethylcarbylamin war.

Diäthylformamid CHO.N$(C_2H_5)_2$ ist eine geruchlose dickliche, bei 175 bis 178° siedende Flüssigkeit, von 0,908 spec. Gew. bei 19°, die bei — 20° nicht erstarrt. In Wasser, Weingeist oder Aether ist es leicht löslich. Gegen Chlorzink verhält es sich wie die vorhergehende Verbindung.

Das ameisens. Triäthylamin zersetzt sich beim Erhitzen unter Bräunung theilweise nach folgender Gleichung :

$$CH_2O_2.N(C_2H_5)_3 = CO + H_2O + (C_2H_5)_3N.$$

Beim Schmelzen mit Chlorzink liefert es aber, statt Triäthylamin, Aethylen und Diäthylamin.

Amide fetter Säuren.

Das *Aethylacetamid*, welches als bei 203 bis 204° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, zerfällt beim Schmelzen mit Chlorzink in Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak.

Das *Diacetamid* wurde durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetonitril und Essigsäure auf 250° als bei 215° siedende geruchlose Masse erhalten. Es schmilzt bei 59 bis 60°. Auch durch Erhitzen von Acetamid und Essigsäureanhydrid auf 250° war nach sechs Stunden Diacetamid gebildet. Beim Erhitzen mit Chlorzink zerfällt es ohne Gasentwickelung in Acetonitril und Essigsäure :

$$(C_2H_3O)_2NH = C_2H_3N + C_2H_4O_2.$$

A. Lösch (1) konnte aus den Aethyläthern der Weinsäure, Citronsäure und Bernsteinsäure durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak die neutralen Amide dieser Säuren nicht erhalten, wohl aber unter Anwendung von weingeistigem Ammoniak.

Capronamid.

Das *Capronamid* $C_6H_{11}O.NH_2$ bildet nach L. Henry (2) weifse perlmutterglänzende Blättchen, von starkem Geruch nach Fettsäuren. Es kocht unzersetzt bei etwa 255°.

Acetanilid.

Nach Merz und Weith (3) krystallisirt das reine *Acetanilid* in rhomboëdrischen, sehr dünnen farblosen glänzenden Blättern, deren Enden meist unvollständig ausgebildet, gefranzt sind; es schmilzt zwischen 112 und 113°. Unreine Präparate lassen sich durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff reinigen. Das Acetanilid wird durch verdünnte siedende Schwefelsäure leicht in Essigsäure und Anilinsulfat verwandelt. — Anilin läfst sich weder durch partielle Sättigung mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasser, noch durch Acetylisirung mit Eisessig völlig von Toluidin befreien. — Um Acetotoluid (bis zu 2 bis 3 pC.)

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 638. — (2) In der S. 610 angeführten Abhandlung. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 432 Zeitschr. Chem. 1869, 699.

im Acetanilid nachzuweisen löst man die Acetverbindungen in 4 Th. Eisessig und fällt mit circa 80 Th. Wasser, wobei das Toluid ausfällt, das durch nochmaliges Auflösen und Ausfällen hinlänglich rein erhalten wird.

Succinimid.

E. Erlenmeyer (1) bestimmte den Schmelzpunkt des Succinimids zu 125 bis 126°. Er spricht sich zugleich gegen die Annahme Mendelejeff's (2) aus, dafs das Succinimid *Cyanpropionsäure* $C_2H_4\begin{cases}CN\\CO_2H\end{cases}$ sei.

Succinimid-Silber und Jod.

N. Bunge (3) hat das Verhalten des *Succinimid-Silbers* gegen *Jod* untersucht. Das Succinimid läfst sich aus der Lösung in trockenem Aceton durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in durchsichtigen luftbeständigen Krystallen erhalten. Nach Groth's Messungen gehören dieselben dem rhombischen System an, mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 0,7888 : 1 : 1,3655. Die Kantenwinkel des Octaëders sind : 131°12′; 111°20′; 91°10′.

Das daraus durch Sättigen der wässerigen Lösung mit Silberoxyd dargestellte *Silbersuccinimid* wurde als feines Pulver in die Lösung von Jod in Weingeist und wasserfreiem Aether oder Aceton bis zur Entfärbung derselben eingetragen, worauf die filtrirte Lösung beim Verdunsten Krystalle von *Jodsuccinimid* $C_4H_4JNO_2$ absetzte.

Es sind fast farblose harte, gut ausgebildete Krystalle des quadratischen Systems. Nebenaxe a : c = 1 : 0,8733. Als Flächen treten auf ∞P, P, 2P.

Die Verbindung zersetzt sich schon bei 100°, indem sie gelb wird und verwandelt sich bei 135° unter Freiwerden von Jod in eine braune Flüssigkeit. In Aceton und in Wasser ist sie leicht löslich, schwerer in Weingeist. Die wässerige sowohl wie die weingeistige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Freiwerden von Jod. Mit

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 174; Bull. soc. chim. [2] XII, 381. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 658. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 117; vorläuf. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 509.

Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung behandelt entsteht Jodwasserstoff und Succinimid, mit Silberoxyd gekocht entsteht Jodsilber (wahrscheinlich auch $J\Theta_3Ag$) und Silbersuccinimid. Eben so entstand wieder Succinimid, als die Lösung in Aceton mit *salpetrigs. Silber* behandelt wurde. *Cyansilber* ist ohne Wirkung auf die Jodverbindung.

Bunge schliefst aus dem Verhalten des Jodsuccinimids, dafs das Jod darin durch Stickstoff gebunden sei, also einfach den Platz des Silbers eingenommen habe.

Amide des Salicylaldehyds.

H. Schiff (1) berichtet über Verbindungen aromatischer Aldehyde mit Aminbasen, zunächst über das von Schischkoff (2) erhaltene Anilid der salicyligen Säure $\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{CH.NC_6H_5}\end{cases}$, welches Er *Salhydranilid* nennt. Das Anilin wirkt bereits bei mittlerer Temperatur auf salicylige Säure ein, es scheidet sich Wasser ab und die Flüssigkeit nimmt eine scharlachrothe, allmälig ins Braune übergehende Färbung an. Am Besten nimmt man einen kleinen Ueberschufs von Anilin, entfernt diesen dann durch Essigsäure, wascht mit Wasser und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Das Salhydranilid konnte nicht krystallinisch erhalten werden, sondern bildete stets eine röthliche oder braungelbe dicke ölige Flüssigkeit, ohne Geruch, von bitterem Geschmack, die sich mit Säuren allmälig in Salicylaldehyd und ein Anilinsalz zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und bildet kein Platindoppelsalz. Mit Aethylanilin erhält man das Salhydräthylanilid $\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{CH.(N.C_2H_5.C_6H_5)_2}\end{cases}$, ein braungelbes Oel, das an der Luft allmälig grün wird. Aus Aethylsalicylaldehyd erhält man analog das Aethylsalhydranilid $\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\Theta\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CH.N.C_6H_5}\end{cases}$ und das Aethylsalhydr-

(1) Ann. Chem. Pharm. CL, 193; Bull. soc. chim. [2] XII, 397; kurze Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 636. — (2) Jahresber. f. 1857, 318.

Amide des Salicylaldehyds.

äthylanilid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\ CH(NC_2H_5.C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$ (1). Es sind indifferente, braungelbe oder röthliche ölige Flüssigkeiten, von aromatischem Geruch, bitterem, gewürzhaftem Geschmack, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol oder Aether; durch concentrirte Säuren werden sie zersetzt. — Amylamin wirkt auf Salicylaldehyd und Aethylsalicylaldehyd noch leichter ein, als Anilin. Ob der alkoholische Wasserstoff sich durch Metalle in diesen Verbindungen ersetzen läfst, blieb unbestimmt. Natriumsalicylür wird selbst bei 150° nicht von Anilin angegriffen, Kupfersalicylür dagegen schmilzt beim Zusammenbringen mit Anilin unter Erwärmung zu einer braunen pflasterartigen Masse, die beim Waschen mit Weingeist ein olivengrünes Krystallpulver von *Kupfersalhydranilid* $Cu(O.C_6H_4.CH.NC_6H_5)_2$ giebt. Es ist leicht schmelzbar, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, und zerfällt mit Säuren in Salhydranilid und ein Kupfersalz. Aethylanilin wirkt auf Kupfersalicylür nicht ein, Amylamin dagegen sehr heftig. Das *Kupfersalhydramylid* $Cu(OC_6H_4.CH.NC_5H_{11})_2$ ist ein leicht schmelzbares, gelbgrünes, schimmerndes Krystallpulver, das beim Waschen des Productes der Einwirkung mit Weingeist zurückbleibt. Das *Kupfersalhydrotoluylenamid* $Cu\left\{\begin{matrix}O.C_6H_4.CH=N\\ O.C_6H_4.CH=N\end{matrix}\right\}C_7H_6$ erhält man durch Zusammenreiben von Toluylendiamin mit Kupfersalicylür in der Wärme, unter Zusatz von etwas Weingeist. Es bildet sich

(1) Das dem *Methylsalhydranilid* isomere *Anishydranilid*

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\ CH.N.C_6H_5\end{matrix}\right.$$

erhält man durch Vermischen von Anisaldehyd und Anilin. Die anfänglich klare Mischung trübt sich, scheidet Wasser aus und die untere Schicht, von überschüssigem Anilin befreit, bildet ein gelbes, geruch- und gemackloses indifferentes Oel, das sich nach mehreren Wochen in goldgelbe fettige Krystalle verwandelt. Diese lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Amide des Salicylaldehyds.

eine schwarze Masse, die nach dem Erstarren gepulvert und mit Alkohol ausgezogen wird, wobei das Kupfersalhydrotoluylenamid als dunkelgrünes krystallinisches Pulver zurückbleibt. — Bei Versuchen, im Kupfersalicylür und den basischen Derivaten das Kupfer in Cuprammonium umzuwandeln, wurde stets das ammoniakalische Salhydramidkupfer [Ettling (1)] erhalten, bei Umsetzung in der Kälte öfters in gröfseren glänzenden Blättern. — Läfst man Chlorcyan auf Kupfersalicylür in concentrirter wässeriger Lösung einwirken, so bildet sich wieder Salicylaldehyd, dann Chlormetall und Cyansäure, welche sich jedoch in kohlens. Ammoniak verwandelt. Läfst man dagegen Chlorcyan über auf 100 bis 120° erhitztes Kupfersalicylür streichen, so bildet sich Cyankupfer (neben harziger Substanz) und es destillirt ein Oel, welches beim Erkalten zu seideglänzenden Nadeln von Chlorsalicylaldehyd $C_6H_3Cl\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ erstarrt, der sich hierbei aus einer zuerst entstehenden Chlorverbindung $C_6H_4\begin{cases}OCl\\COH\end{cases}$ gebildet haben mufs.

Benzimid.

Nach N. Zinin (2) zerfällt das *Benzimid* (3) von Laurent, $C_{23}H_{18}N_2O_2$, das durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Bittermandelöl entsteht, beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 180° in Bittermandelöl und das Imid der Formobenzilsäure (Mandelsäure) :

$$C_{23}H_{18}N_2O_2 + H_2O = C_7H_6O + C_{16}H_{14}O_2N_2.$$

Thiobenzamid.

Versetzt man, nach A. W. Hofmann (4), eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von *Thiobenzamid* mit alkoholischer Jodlösung, so tritt Entfärbung und Schwefelabscheidung ein. Die abfiltrirte Flüssigkeit erstarrt beim Eingiefsen von Wasser zu einem Brei weifser verfilzter

(1) Ann. Chem. Pharm. XXXV, 265. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 552. — (3) Jahresber. f. 1850, 488. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 645; Chem. Centr. 1870, 207; Zeitschr. Chem. 1870, 207; Bull. soc. chim. [2] XIII, 448.

Thiobenzamid.

Nadeln, die mit kaltem Wasser gewaschen und öfters aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Die neue Verbindung krystallisirt in langen, glänzenden, schneeweifsen Nadeln, die bei 90° schmelzen und bei sehr hoher Temperatur destilliren; sie lösen sich auch in Aether, Chloroform und Benzol. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S$:

$$2\,C_7H_5S\,.\,NH_2 + 4\,J = C_{14}H_{10}N_2S + 4\,JH + S.$$

Wie Jod wirken auch Chlor, Brom und Salpetersäure, nur geht die Wirkung leicht zu weit. Der Schwefel läfst sich in der neuen Verbindung nur schwierig nachweisen; die Bestimmung geschah durch Ueberleiten des Dampfes über ein glühendes Gemenge von Salpeter und kohlens. Natron. Man kann die neue Verbindung längere Zeit mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder mäfsig concentrirter Salpetersäure in Röhren auf 150° erhitzen, ohne dafs Zersetzung eintritt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen auf, Wasser scheidet sie wieder unverändert ab. Etwas leichter wird sie durch Alkalien unter Ammoniak- und Benzoësäurebildung zersetzt, obwohl auch hier tagelanges Erhitzen nöthig ist. Setzt man zur alkoholischen Lösung Zink und Salzsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Wenn Zusatz von Wasser keine Fällung mehr giebt, setzt man Alkali zu, bis das Zinkoxydhydrat sich wieder gelöst hat, und erhält so die Base in der Alkoholschicht. Diese wird eingedampft, die Base mit Aether aufgenommen und diesem mit Salzsäure entzogen. Die salzs. Lösung liefert ein ölförmig sich ausscheidendes Hydrochlorat, das krystallinisch erstarrt und dem, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen bei 100°, die Formel $C_{14}H_{14}N_2\,.\,HCl$ zukommt. Das krystallinische Platindoppelsalz hat (bei 100° getrocknet) die Formel $2\,(C_{14}H_{14}N_2\,.\,HCl)PtCl_4$. Versetzt man die wässerige Lösung des Hydrochlorats mit Ammoniak, so erhält man ölförmige, allmälig krystallinisch erstarrende Tropfen

der neuen Base $C_{14}H_{14}N_2$, die dem Aethenyldiphenyldiamin (1) isomer ist. Sie schmilzt bei 71°, hat ausgesprochen alkalische Reaction und verkohlt mit concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von schwefliger Säure. Das Nitrat krystallisirt schwierig in sechsseitigen Tafeln. — Die Ueberführung der neuen Base durch Wasserstoff in Benzylamin gelang nicht.

Hydroxylamide.

Es ist C. Heintz gelungen, Benzoylderivate des Hydroxylamins darzustellen (2). Erhitzt man sorgfältig getrocknetes salzs. Hydroxylamin mit dem doppelten Gewicht Benzoylchlorid zwölf Stunden lang im Oelbad auf 110°, so entweicht Chlorwasserstoff und die Masse wird bräunlich. Nach dem Auskochen des Productes mit Wasser, bis ihm keine Benzoësäure mehr entzogen wird (wobei manchmal ein deutlicher Bittermandelölgeruch wahrzunehmen ist), bleibt eine unter Wasser leicht schmelzbare, in demselben unlösliche dunkelbraune Masse zurück. Diese wird von einer kalten Auflösung von kohlens. Natron zum grofsen Theil aufgenommen, und man erhält durch Fällen der abfiltrirten Lösung mit Salzsäure einen voluminösen weifsen Niederschlag von Dibenzhydroxylamid. Was von der kalten Sodalösung ungelöst blieb, giebt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Tribenzhydroxylamid, jedoch in einem nicht völlig reinen Zustande. In der Hitze werden die beiden substituirten Hydroxylamine in ihrer alkalischen Lösung zersetzt, unter Bildung von Benzoësäure. — *Dibenzhydroxylamid* $N(C_7H_5O)_2OH$ ist in kaltem Wasser gar nicht, in heifsem kaum löslich, leicht dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Aus seinen Lösungen, welche sauer reagiren, läfst es sich zuweilen in 2 bis 3 CM. langen glänzendweifsen Nadeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 156 bis 158°, unter gleichzeitiger

(1) Jahresber. f. 1865, 413. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 733; Inaugural-Dissertation, Göttingen 1869; Bull. soc. chim. [2] XIII, 452.

Zersetzung und Entwickelung farbloser, die Schleimhaut stark angreifender Dämpfe. In Alkalien ist das Dibenzhydroxylamid sehr leicht löslich, jedoch gelang es nicht, die Kali- oder Natronverbindung durch Verdunsten der Lösungen rein darzustellen.

Tribenzhydroxylamid $N(C_7H_5O)_3O$ stellt kleine weifse, äufserst leichte Nadeln dar, die bei 143 bis 145° schmelzen, und auf 210° erhitzt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden.

Oxalohydroxamsäure.

Der ausführlichen Abhandlung von H. Lossen (1) über die durch Behandlung von Oxaläther mit Hydroxylamin entstehende *Oxalohydroxamsäure* entnehmen wir noch Folgendes als Ergänzung der früheren Mittheilung (2). Die Säure wird durch längeres Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure und Hydroxylamin zerlegt; auch beim Kochen mit Kalilauge liefert sie Oxalsäure. Beim Kochen mit Salpetersäure entweicht etwas weniger als die Hälfte des Kohlenstoffs in Gestalt von Kohlensäure (und Kohlenoxyd?), der Rest bleibt als Oxalsäure zurück. Das *Barytsalz* $C_6H_8N_6O_{12}Ba_2 = C_2H_2N_2O_4Ba + (C_2H_3N_2O_4)_2Ba$ wird stets von dieser eigenthümlichen Zusammensetzung in mikroscopisch-linsenförmigen Scheibchen erhalten. Das *Silbersalz* $C_2H_2N_2O_4Ag_2$ ist ein weifser, bereits unter 100° schwach verpuffender Niederschlag. Die Constitution der Oxalohydroxamsäure entspricht wahrscheinlich der Formel

$$\begin{array}{l} CO.NH.OH \\ | \\ CO.NH.OH \end{array}$$

und es sind wohl die Wasserstoffatome des Hydroxyls, welche durch Metalle ersetzbar sind. Eigenthümlich ist, dafs selbst durch überschüssiges Kalihydrat nur 1 At. Wasserstoff durch Kalium ersetzt wird.

Nitrile.

Nach L. Henry (3) ist Phosphorpentasulfid, das nach

(1) Ann. Chem. Pharm. CL, 314. — (2) Jahresber. f. 1867, 450. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 305, 494; Compt. rend. LXVIII,

Nitrile.

der Methode von Kekulé (1) leicht zu bereiten ist, ein bequemes und ganz allgemeines Mittel zur Umwandlung der Amide in Nitrile. Beim Destilliren eines Gemisches von Amid und Phosphorpentasulfid treten statt der etwa vorauszusetzenden geschwefelten Amide reine Nitrile auf, was L. Henry durch folgende Gleichung veranschaulicht :

Acetamid

$$5\,(C_2H_3O.H_2N) + P_2S_5 = 5\,(C_2H_3S.H_2N) + P_2O_5$$
$$C_2H_3S.H_2N = C_2H_3N + H_2S.$$

Es wird im Allgemeinen fast nur die Hälfte der dieser Gleichung entsprechenden theoretischen Ausbeute an Nitril erhalten. Versuche wurden mit Acetamid, Benzamid, Oxamid angestellt, und später (unter Mitwirkung von H. T. de l'Escaille) auf dem nämlichen Wege auch Butyronitril, Valeronitril, Capronitril, Cumonitril, Cinnamonitril und Metachlorbenzoësäurenitril bereitet.

Bei dem Versuche mit Benzamid blieb nach dem Erkalten in der Retorte neben P_2O_5 eine braune Masse in beträchtlicher Menge zurück; in dieser Masse glaubt Henry das polymere Benzonitril (Kyanphenin) gefunden zu haben. Ebenso hält Er die Bildung von Kyanmethin, dem polymeren Acetonitril (2), bei der Bereitung des Acetonitrils auf diesem Wege, für wahrscheinlich.

Bei dem Versuche mit Oxamid wurde ein inniges Gemenge von Oxamid und Phosphorpentasulfid langsam erhitzt, auf 5 Mol. des ersteren wurden 2 Mol. des letzteren genommen. Es trat Cyangas mit dem entweichenden Schwefelwasserstoff gemengt auf, und konnten durch Einleiten in Natronlauge bedeutende Mengen Cyannatrium nachgewiesen werden.

1273; Zeitschr. Chem. 1869, 446, 542; 1870, 53; Ann. Chem. Pharm. CLII, 148; Chem. Centr. 1870, 284; Bull. soc. chim. [2] XIII, 143. — (1) Jahresber. f. 1854, 435. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 633.

Ferner beschreibt Henry das Verhalten der Nitrile gegen Bromwasserstoff. Dieselben verbinden sich mit der gasförmigen Säure unter starker Wärmeentwickelung. Die Bromwasserstoffverbindungen des Butyro-, Valero-, Capro- und Cinnamonitrils sind fest und krystallisirbar. Diejenige des Cuminnitrils ist eine amorphe glasartige Masse. (Vgl. Engler S. 000.)

Anisylnitril. Aus dem Anisamid $C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\CONH_2\end{cases}$ wurde von L. Henry (1) das Anisylnitril $C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\CN\end{cases}$ dargestellt. Es gelingt schon durch bloſses Erhitzen über seinen Siedepunkt dem Amide Wasser zu entziehen, worauf im Destillate neben unverändertem Amid auch Anisnitril enthalten ist, von dem Amide durch seine Leichtlöslichkeit in Aether einfach abscheidbar. Auch nach der allgemeinen Methode mit Fünffach-Schwefelphosphor (2) ist das Anisylnitril zu erhalten. Jedoch der beste Weg zur Darstellung desselben ist die Behandlung des Amids mit Phosphorchlorid. Die im Molecularverhältnisse gemengten Körper werden in einer kleinen Retorte erhitzt, wobei zuerst Phosphoroxychlorid, dann unter raschem Steigen des Thermometers auf 250 bis 255° das Anisylnitril als farblose, im Kühlrohr erstarrende Flüssigkeit überdestillirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether ist das Anisylnitril rein und besitzt folgende Eigenschaften. Es ist in Aether sehr leicht löslich, auch Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoff lösen es; in kaltem Wasser ist es unlöslich, aber ziemlich löslich in heiſsem, woraus es beim Erkalten in Krystallnadeln abgeschieden wird. Es schmilzt bei 56 bis 57°, siedet ohne Zersetzung bei 253 bis 254° (uncorr.). Durch Kali wird daraus beim Erhitzen Anissäure zurück-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 666; Chem. Centr. 1869, 977; Zeitschr. Chem. 1870, 209; Bull. soc. chim. [2] XIII, 362. — (2) Vgl. dies. Ber. S. 610.

gebildet. Starke Salpetersäure giebt damit *Nitroanisylnitril* $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}CH_3O\\CN\end{cases}$, welches durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt kleine weifse perlmutterglänzende Nadeln bildet, bei 149 bis 150° schmilzt und wenig darüber in durchsichtigen dünnen Tafeln sublimirt.

Benzonitril. C. Engler (1) stellte das *Nitrobenzonitril* durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure (1 Th.) auf Nitrobenzamid (1 Th.) dar; das Destillationsproduct erstarrte in der Vorlage zu einer festen Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, bildet nadelförmige Krystalle, liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Nitrobenzoësäure, schmilzt bei 115° : ist also identisch mit dem zuerst von Gerland (2) erhaltenen Nitrobenzonitril. — Das analog erhaltene *Paranitrobenzonitril* löst sich noch schwerer in Wasser, leicht, doch weniger leicht als das vorige, in Alkohol, auch in Aether, bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen. Sie schmelzen unter theilweiser Sublimation bei 139°, doch liegt der Siedepunkt viel höher. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert es Paranitrobenzoësäure.—Nitrobenzonitril lieferte bei der Behandlung mit Schwefelammonium das *Schwefelwasserstoff-Amidobenzonitril* $NC_7H_4(NH_2),H_2S$, das durch Abdampfen der erhaltenen Lösung und Extraction des Rückstandes mit Alkohol erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es gelang Ihm nicht, die freie Base abzuscheiden. — Das *Schwefelwasserstoffparaamidobenzonitril* erhält man am Besten durch Uebergiefsen von Paranitrobenzonitril mit dem zehnfachen Gewicht ganz concentrirtem Schwefelammonium. Es findet rasche Lösung und starke Erwärmung statt und beim Erkalten scheidet sich die Schwefelwasserstoffverbindung krystallinisch aus. Sie bildet aus Alkohol umkry-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 297; Zeitschr. Chem. 1869, 415; Bull. soc. chim. [2] XI, 211. — (2) Handwörterb., Suppl. S. 514; vgl. Beilstein und Kuhlberg, Jahresber. f. 1867, 661.

Benzonitril. stallisirt gelblichweifse, sternförmig gruppirte Kryställchen, die bei 170° schmelzen. Es löst sich in Salzsäure und wird durch Natronhydrat wieder ausgefällt, jedoch unter Veränderung. Das *Paraamidobenzonitril* erhält man am Besten durch Auflösen von Paranitrobenzonitril (20 Grm.) in absolutem Alkohol und allmäligen Zusatz von Zink und Salzsäure. Man läfst bei nicht zu heftiger Wasserstoffentwicklung etwa 18 Stunden einwirken, da sich sonst nur Benzylamin bildet. Das Product übersättigt man mit Natronlauge und dampft ein; man erhält auf der Oberfläche eine ölige Schicht, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man verdünnt mit Wasser, nimmt das erstarrte Oel ab, wascht mit Wasser, löst in wasserhaltigem Alkohol, verjagt den Alkohol im Wasserbad und erhält es so in langen farblosen Krystallnadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur sich etwas weich anfühlen. Es schmilzt bei 74° (Amidobenzonitril bei 53 bis 54°), löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, beginnt es zu sublimiren und destillirt (bei geringer Zersetzung) bei höherer Temperatur über. In Säuren löst es sich leicht und bildet krystallisirte Salze. Das *salzs. Paraamidobenzonitril* $NC_7H_4(NH_2)$, HCl (bei 110° getrocknet) krystallisirt in farblosen dünnen blätterigen Krystallen, die sich in Wasser leicht auflösen. Erhitzt, schmilzt es zuerst und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das *salzs. Paraamidobenzonitril-Platinchlorid* $NC_7H_4(NH_2)$, HCl, $PtCl_2$ (bei 110° getrocknet) bildet röthlichgelbe nadelförmige Krystalle, in Wasser schwer löslich.

Bei Einwirkung von alkoholischem oder wässerigem Ammoniak auf *Monochloracetonitril* NC_2H_2Cl (farblose Flüssigkeit, zwischen 115 und 120° siedend, erhalten durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Monochloracetamid) scheidet sich in der Wärme Kohle aus, während wässeriges Ammoniak in der Kälte gar nicht einwirkt.

Nitrile und HBr.

Acetamid spaltet sich selbst beim Erhitzen auf 360° nicht; umgekehrt bildet sich Acetamid beim Erhitzen von Acetonitril mit Wasser auf 180°. — Leitet man durch Acetonitril wasserfreien Bromwasserstoff, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt krystallinisch. Erwärmt man diese Masse vorsichtig zum Schmelzen und leitet weiter Bromwasserstoff durch, so sublimirt gelblichweifses *Bromwasserstoff-Acetonitril* $NC_2H_3 . 2HBr$, das sich in der kalt und vollkommen trocken zu haltenden Vorlage krystallinisch ansetzt. Es schmilzt bei 47 bis 50° und beginnt hierbei zu sublimiren; an feuchter Luft verliert es Bromwasserstoff. Es bilden sich dieselben Producte, wie beim Zusammenbringen mit Wasser :

$$NC_2H_3 . 2HBr + 2H_2O = C_2H_4O_2 + NH_4Br + HBr.$$

Analog wird das *Bromwasserstoff-Propionitril* $NC_3H_5 . 2HBr$ erhalten, das bei 50 bis 55° schmilzt und dem vorigen völlig gleicht. Es ist etwas weniger leicht durch Wasser zersetzbar. — Eben so wird auch das *Bromwasserstoff-Benzonitril* $N . C_7H_5 . 2HBr$ erhalten, nur mufs man Anfangs etwas erwärmen. Es gleicht den übrigen völlig und schmilzt bei 70°. Bei der Zersetzung mit Wasser bildet es jedoch (neben Benzoësäure und etwas Benzonitril) hauptsächlich Benzamid :

$$NC_7H_5 . 2HBr + H_2O = NC_7H_7O + 2HBr.$$

Die Bildung der entsprechenden Bromwasserstoffverbindung der Blausäure liefs sich nicht mit Bestimmtheit nachweisen. — Alle diese Verbindungen entstehen auch als Nebenproducte bei der Einwirkung von Brom auf die Nitrile. Auch die von R. Otto (1) durch Einwirkung von Chlor auf Propionitril erhaltenen Körper sind als salzs. Verbindungen gechlorter Nitrile aufzufassen. Trockener Chlorwasserstoff wird von Chloracetonitril gebunden und

(1) Jahresber. f. 1860, 400.

das Product wird beim Erkalten fest. Acetonitril liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 130° im zugeschmolzenen Rohr neben Jodammonium nur Essigsäure, Propionitril nur Propionsäure. (Vgl. L. Henry, diesen Ber. S. 612.)

Salicylsäure-Nitril.

L. Henry (1) betrachtet das von Limpricht (2) durch Erhitzen von Salicylamid erhaltene sog. *Salicylimid* als *Salicylsäure-Nitril* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right.$. Es besitzt noch, wie das Phenol, die Eigenschaft, Metallverbindungen zu geben und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Bei 260° ist es noch halbfest, bei 270° dickflüssig, entwickelt Dämpfe und erstarrt beim Erkalten zu einer bräunlichen krystallinischen Masse, die bald in schmutziggelbe Blättchen zerfällt. Die Auflösung desselben in Salpeter-Schwefelsäure scheidet auf Wasserzusatz dunkelgelbes *Nitrosalicylsäurenitril* $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right.$ ab. Bei gelindem Erwärmen mit Benzoylchlorid schmilzt es unter Entwickelung von Salzsäure und liefert *Benzoylsalicylsäurenitril* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O.C_7H_5O\\CN\end{matrix}\right.$, schneeweifse glänzende Blättchen, die bei 148 bis 149° schmelzen und glasartig erstarren. Es ist schwierig löslich in kaltem, reichlich in heifsem Weingeist, sowie in etwa 1100 Th. Wasser.

Durch Einwirkung von *Phosphorchlorid* in der Wärme liefert das Salicylsäurenitril *Metachlorbenzonitril* $C_6H_4Cl.CN$. Dasselbe entsteht auch durch die gleiche Behandlung aus Metachlorbenzamid, sowie aus Salicylamid. In letzterem Fall erwärmt man ein Gemenge beider zu gleichen Moleculen und destillirt, wobei der bei 260 bis 270° übergehende Theil nach dem Waschen mit Wasser und kohlens. Natron die reine Verbindung darstellt. Das Metachlor-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 490; Zeitschr. Chem. 1870, 53. — (2) Jahresber. f. 1856, 478.

benzonitril krystallisirt in langen weifsen Nadeln, schmilzt bei 42 bis 43° und kocht bei 232°. Es riecht wie Benzonitril. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Wasser, wird es von Weingeist oder Aether leicht gelöst. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° giebt es die bei 137° schmelzende Chlorsalylsäure. Durch Auflösen in kalter Salpeter-Schwefelsäure und Fällen mit Wasser erhält man *Metachlornitrobenzonitril* $C_6H_3(NO_2)Cl.CN$, welches in kleinen seideglänzenden, bei 105 bis 106° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist.

Phenylen-cyanid.

Unterwirft man, nach W. Irelan jun. (1), eine innige Mischung äquivalenter Mengen von bromphenylschwefels. Kali und Cyankalium der trockenen Destillation, so erhält man weifse prismatische Nadeln von *Cyanphenylen* $C_6H_4(CN)_2$. Es besitzt angenehmen aromatischen Geruch, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht sublimirbar und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beträchtlich. Es liefert beim Kochen mit Kalilauge Terephtalsäure.

Toluylen-cyanid.

Analog erhielt Irelan (2) aus chlortoluolschwefels. Kali und Cyankalium lange Nadeln von *Cyantoluylen* $C_7H_6(CN)_2$, die aus Alkohol umkrystallisirtwurden. Es liefert beim Kochen mit Kalilauge die entsprechende Dicarbonsäure (Uvitinsäure oder ein Isomeres), die auf Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung sich in Flocken abscheidet. — Auch Dichlortoluolschwefelsäure liefert unter gleichen Bedingungen eine Cyanverbindung.

Carbylamine.

A. Gautier (3) berichtet, in Verfolg Seiner Untersuchungen (4) über Carbylamine, jetzt über die Einwir-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 164; Bull. soc. chim. [2] XII, 310. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 612; Bull. soc. chim. [2] XIII, 364. — (3) Bull. soc. chim. [2] XI, 211; Ann. Chem Pharm. CLI, 239; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 105. — (4) Jahresber. f. 1867, 365; f. 1868, 643.

Carbylamine. kung der Säuren darauf. Bei directem Zusatz von Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure tritt so heftige Reaction ein, daſs ein Theil unter Polymerisirung, selbst Verkohlung, verändert wird. Das in der früher (1) angegebenen Weise dargestellte *salzs. Carbylamin* $2\,Є_2H_3N.3\,HCl$ wird, nach raschem Abwaschen mit wasserfreiem Aether und Trocknen im Vacuum, als ein weiſses krystallinisches Pulver erhalten. Es schmeckt bitter und sauer, ist zerflieſslich, in Wasser und in Weingeist unter Zersetzung sehr leicht löslich, fast unlöslich in Aether. Wässeriges Alkali bildet daraus wieder Methylcarbylamin, nebst Methylamin und Methylformamid. Das *salzs. Aethylcarbylamin* $2\,Є_3H_5N.3\,HCl$ gleicht der vorhergehenden Verbindung in allen Stücken. — Das Carbylamin entzieht bei einer Temperatur unter 100° der Essigsäure ein Molecul Wasser, um Essigsäureanhydrid und Methyl- oder Aethylformamid zu bilden. — Mischt man reine Essigsäure mit *Methylcarbylamin*, so tritt nach einigen Minuten heftige Erwärmung bis zum Sieden ein, man muſs abkühlen, daſs die Temperatur nicht über 100° steige, wo Bräunung eintritt. Es läſst sich die erhaltene Flüssigkeit durch Destillation im Vacuum und Rectification unter gewöhnlichem Drucke in Essigsäureanhydrid und Methylformamid trennen:

$$N\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\Θ\end{matrix}\right. + 2\,(Є_2H_3Θ\,.\,ΘH) = N\left\{\begin{matrix}ЄHΘ\\ЄH_3\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Є_2H_3Θ\\Є_2H_3Θ\end{matrix}\right\}Θ.$$

Das Methylformamid ist eine syrupdicke, farblose, neutrale, süſsliche Flüssigkeit, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Kalilösung. Es siedet bei 180 bis 185° und giebt bei der Behandlung mit Kali schon bei 100° Methylamin und Ameisensäure, eben so mit Aetzbaryt bei 200°. — Ganz analog erhält man durch Einwirkung von Essigsäure auf Aethylcarbylamin Aethylformamid und Essigsäureanhydrid.

(1) Jahresber. f. 1868, 643.

Carbylamine.

Das *Butylcarbylamin* erhielt Gautier (1) durch Erhitzen von Butyljodür (aus Gährungsbutylalkohol) mit Silbercyanür und Zersetzung des Doppelsalzes durch Cyankalium. Man mischt 2 Th. Butyljodür (Siedepunkt 118 bis 121°) mit 3 Th. trockenem Cyansilber in einem Kolben mit verticalem Kühler und erhitzt im Oelbad auf 130°. Nach 1½ Stunden färbt sich die Masse gelb, wird teigig und es entwickelt sich Butylen und Cyanwasserstoff. Man unterbricht und setzt zu dem zähen, langsam festwerdenden Doppelsalz $ЄNЄ_4H_9 . ЄNAg$ Wasser und Cyankalium, worauf sich unter Erwärmen eine ölige Schicht von Butylcarbylamin oben abscheidet, das durch Rectification gereinigt wird. Das Butylcarbylamin ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in Alkohol, von widerlichem, an den der Homologen erinnerndem Geruch. Es siedet bei 114 bis 117°. Spec. Gew. bei 4° = 0,7873. Es erstarrte nicht bei — 66°, sondern wurde nur teigig und opalisirend und erhielt seine Durchsichtigkeit erst wieder bei — 35°. Wasser und Mineralsäuren wirken weniger heftig auf Butylcarbylamin ein, als auf die niedrigeren Homologen. Das Endresultat der Aufnahme von Wasser ist die Bildung von Ameisensäure und Butylamin.

Harnsäure.

Zur Reinigung roher Harnsäure empfiehlt W. Gibbs (2), eine Lösung derselben in nicht zu grofsem Ueberschufs von Kalilauge mit etwa 5 pC. zweifach-chroms. Kali zu kochen, mit Thierkohle zu schütteln und hierauf mit Salzsäure zu fällen. Die abgeschiedene Harnsäure wird zuletzt mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht.

N. Sokoloff (3) erhielt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure eine neue, als *Urinilsäure* be-

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 222; Chem. Centr. 1870, 335; Ann. Chem. Pharm. CLII, 221. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 216; Zeitschr. Chem. 1869, 729. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 78; J. pr. Chem. CVII, 277; Chem. Centr. 1869, 553; Bull. soc. chim. [2] XII, 155.

Harnsäure. zeichnete Säure. Durch eine auf 70° erhitzte Mischung von 100 Grm. Harnsäure und 300 Grm. Wasser wurde so lange ein Strom von salpetriger Säure (aus Salpetersäure und arseniger Säure) geleitet, bis nur noch wenig ungelöst blieb. Die mit verdünnter Salzsäure bis zu Entfärbung versetzte Lösung schied beim Concentriren auf ihr halbes Volum zunächst gelbe Flocken (3 Grm.) aus, und wurde hierauf zur Trockne verdunstet. Der Rückstand hinterliefs beim Ausziehen mit kochendem Wasser 38 Grm. rohe Urinilsäure, während die wässerige Lösung aufser Oxalsäure und syrupartigen Körpern noch einen in Weingeist unlöslichen gelben krystallinischen Körper enthielt, der sich in Alkalien unter Purpurfärbung löste, aber nicht genauer untersucht wurde.

Die Urinilsäure löste sich leicht in ätzenden und kohlens. Alkalien, und wurde hieraus sofort durch Salzsäure als ein schweres Krystallpulver niedergeschlagen. Aus kochender wässeriger Lösung scheidet sie sich in kurzen, dicken, farblosen Prismen ab. Sie enthält kein Krystallwasser. Bei 120° getrocknet entspricht ihre Zusammensetzung der Formel $C_8H_7N_7O_6$. Die Säure enthält drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. Die gut krystallisirenden Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in Weingeist. Die Salze der Erden sind weifse, in Wasser und Essigsäure unlösliche Niederschläge. Das *Kalisalz* $C_8H_5K_2N_7O_6$ krystallisirt in grofsen farblosen Prismen. Das *Barytsalz* $(C_8H_4N_7O_6)_2Ba_3$, ein weifses Krystallpulver, ist in heifsem Wasser sehr schwer löslich. Die entsprechend zusammengesetzten *Kalk-* und *Strontiansalze* ähneln dem Barytsalz. Das *Silbersalz* $C_8H_5Ag_2N_7O_6$ ist ein weifser pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser bräunt. Das Salz $C_8H_4Ag_3N_7O_6$ fällt aus einer schwach alkalischen Lösung des Kalisalzes als gallertartiger Niederschlag. Es schwärzt sich im Licht und in der Wärme rasch. Das *Cadmiumsalz* $C_8H_5CdN_7O_6 + 3H_2O$ ist ein weifses Krystallpulver. Das characteristische *Ku-*

pfersalz $C_8H_5CuN_7O_6 + 4H_2O$ setzt sich beim Vermischen verdünnter kalter Lösungen des Kalisalzes mit Kupfervitriol in kurzen feinen Nadeln von der Farbe des Kupfervitriols ab. Beim Trocknen färbt es sich grünlichschwarz.

Harnsäure.

In Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spec. Gew. löst sich die Urinilsäure beim Erwärmen ohne Gasentwickelung und beim Erkalten krystallisirt eine *neue Säure* in grünlich gefärbten flachen Krystallnadeln aus. Beim stärkeren Erhitzen tritt Zersetzung unter Entwickelung rother Dämpfe ein. In kaltem Vitriolöl löst sich die Urinilsäure nicht.

Sokoloff vermuthet, dafs die bei Entstehung der Urinilsäure gleichzeitig gebildete Oxalsäure von zuerst auftretender Glycolsäure herrühre. In der That gelang es Ihm, indem Er die Reaction durch Eintragen von Marmorstücken mäfsigte, neben Oxalsäure eine syrupförmige Säure zu isoliren, die sich wie Glycolsäure verhielt. Die Verwandlung der Harnsäure durch salpetrige Säure drückt Sokoloff durch folgende Gleichung aus :

$$2\,C_5H_4N_4O_3 + 3\,NHO_2 + N_2O_3 = C_8H_7N_7O_6 + C_2H_4O_3 + 3\,N + 3\,NO_2.$$

Eine wesentlich von obiger verschiedene Zersetzung erleidet die Harnsäure, wenn sie mit salpetrigs. Kali unter allmäligem Zusatz von Essigsäure erhitzt wird. Wie W. Gibbs (1) mittheilt, erhält man hierbei eine klare gelbe Lösung, welche beim Erkalten *stryphninsaures Kali* $C_4H_2KN_5O_3 + 1^1/_2\,H_2O$ in blafs schwefelgelben feinen Nadeln absetzt. Es besitzt einen abstringirenden bitteren Geschmack (daher der Name von στρυφνος abgeleitet). Es verliert das Krystallwasser bei 100°. Das stryphnins. Natron $C_4H_3NaN_5O_3 + H_2O$ läfst sich durch Anwendung von salpetrigs. Natron

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 215; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 341; Chem. Centr. 1869, 473; Zeitschr. Chem. 1869, 603; Bull. soc. chim. [2] XIII, 182; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 322.

Harnsäure.

direct aus Harnsäure darstellen und gleicht dem Kalisalz. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig ab. Das *Barytsalz* $(C_4H_2N_5O_2)_2Ba + 2H_2O$ wird durch doppelte Zersetzung in blaſsgelben Nadeln erhalten. Es ist in kochendem Wasser leicht löslich, fast nicht in kaltem. Kaum zu unterscheiden davon sind das *Strontiansalz* $(C_4H_2N_5O_2)_2Sr + 6H_2O$, und das *Kalksalz* $(C_4H_2N_5O_2)_2Ca + 2H_2O$. Das durch doppelten Austausch dargestellte *Magnesiasalz* $(C_4H_2N_5O_2)_2Mg + 6H_2O$ bildet kleine gelbe Prismen. Das *Bleisalz* $(C_4H_2N_5O_2)_2Pb + 3H_2O$ wird durch Bleizucker als blaſsgelbes Krystallpulver gefällt, das in Wasser fast ganz unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein hellgelbes basisches Salz $(C_4H_2N_5O_2)_2Pb + PbO + 3H_2O$. Stryphnins. Kali giebt mit schwefels. Zink einen selbst in kochendem Wasser fast unlöslichen gelblich weiſsen körnigen Niederschlag, mit Silberlösung einen weiſsen gelatinösen, in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Die *Stryphninsäure* $C_4H_3N_5O_2$ wird aus der kochenden Lösung von stryphnins. Kali durch Salzsäure, erst beim Erkalten, in blaſs gelblich-weiſsen körnigen Krystallen abgeschieden. In kochendem Wasser ist sie löslich, ohne bemerklich saure Reaction. Durch Digestion mit Salzsäure und Zink oder mit Magnesium erhält man eine orangefarbene Lösung und beim Erkalten dunkelrothe Krystalle, vielleicht eine Amidoverbindung.

Gibbs hält die Stryphninsäure für die *Nitrosoverbindung* einer hypothetischen *Tetracyansäure* und giebt ihr folgende Structurformel :

$$\begin{array}{lllllll} C(NO) & - & CH & - & CH & - & C(OH) \\ \| & & | & & | & & \| \\ N & - & N & - & N & - & N. \end{array}$$

Die Entstehung der Säure läſst sich nach folgender Gleichung erklären :

$$C_5H_4N_4O_3 + HNO_2 = C_4H_3N_5O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Doch beträgt die Ausbeute nur etwa 5 pC. von der

Harnsäure und nebenbei entsteht viel Oxalsäure und etwas Allantoïn.

Harnsäure.

Gibbs hat ferner die Einwirkung des salpetrigs. Kali's und der Essigsäure auf andere Harnsäurederivate untersucht. *Alloxantin* giebt durch Oxydation Alloxan. *Alloxan* kochend mit salpetrigs. Natron und etwas Essigsäure behandelt scheidet oxalurs. Natron ab, welches bei fortgesetztem Kochen in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt. *Alloxans. Baryt* schied bei gleicher Behandlung nicht ganz reinen oxals. Baryt ab. *Parabansäure* gab, mit salpetrigs. Kali und Essigsäure kurze Zeit behandelt, unter Aufbrausen Krystalle von oxalurs. Kali. Durch übermangans. Kali und verdünnte Schwefelsäure wurde sie vollständig in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. *Oxalursäure* dagegen wird von letzterem Oxydationsmittel nur sehr langsam angegriffen. *Dialursäure* gab bei der Behandlung mit salpetrigs. Kali und Essigsäure unter starkem Aufbrausen *Allantoïn.*

Pyrrol.

N. Lubavin (1) berichtet über einige Versuche mit *Pyrrol.* Bei Wiederholung der Oxydationsversuche mit feuchtem Silberoxyd von Goldschmidt (2) erhielt auch Er keine bestimmten Oxydationsproducte. Die Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des unveränderten Pyrrols zurückbleibt, giebt mit ammoniakalischem, aber nicht mit neutralem essigs. Bleioxyd einen weifsen körnigen Niederschlag. Wird dieser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft, so erhält man eine geringe Menge eines gelblichen krystallinischen Rückstandes, der sauer reagirt und sich in Wasser löst. Er reducirt Silberoxyd fast eben so leicht als Pyrrol selber. — Pyrrol verhält sich gegen die meisten Reagentien indifferent oder verwandelt

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 99. — (2) Jahresber. f. 1867, 515.

Pyrrol. sich in Pyrrolroth. Natrium wirkt in der Kälte gar nicht, beim Erhitzen tritt schwache Gasentwickelung ein. Kalium löst sich dagegen unter starker Gasentwickelung und Erwärmung zu einer dicken fast farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die gebildete Verbindung ist wohl Pyrrolkalium C_4H_4NK, da sie mit Wasser wieder unverändertes Pyrrol, mit Jodäthyl dagegen ein *Aethylpyrrol* liefert.

Zur Darstellung des Aethylpyrrols $C_4H_4NC_2H_5$ bringt man in eine Retorte mit aufsteigendem Kühler ein Gemisch von Pyrrol mit der 5- bis 7fachen Menge Jodäthyl, trägt dann ein Atom Kalium auf ein Molecul Pyrrol in kleinen Stücken ein und leitet durch gelindes Erwärmen die Reaction ein. Das Kalium schmilzt, löst sich rasch unter Gasentwickelung, es scheidet sich Jodkalium ab und die Mischung erhitzt sich von selbst. Wenn alles Kalium verschwunden ist, entfernt man das Jodäthyl durch Destillation im Wasserbad und erhält nachher durch Destillation eine gelblich gefärbte, terpentinartig riechende Flüssigkeit, aus der man durch Fractionirung das Aethylpyrrol erhält. Was zwischen 155 bis 175° überging, hatte nahezu die Zusammensetzung des Aethylpyrrols. Bei jeder Destillation bleibt ein Theil der Substanz als braunschwarzes Harz zurück.

Das Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die bald gelb oder roth wird, von besonderem terpentinartigem Geruch. Es löst sich nicht merklich in Wasser und schwimmt darauf als Oel. Beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen verharzt es sich. In Salzsäure löst es sich, unter starker Entwickelung von weifsen Dämpfen, mit dunkelrother Farbe. Die Lösung wird beim Kochen blofs dunkler gefärbt. Kalilauge fällt aus der gekochten Lösung einen amorphen Körper. Die Dämpfe des Aethylpyrrols färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, wie das Pyrrol selbst.

Indol.

A. Baeyer (1) berichtet Näheres über die Eigenschaften des Indols. Zur Darstellung ist hauptsächlich die Destillation des Oxindols über erhitzten Zinkstaub zu empfehlen; beim Erhitzen des gelben Productes, das man durch Behandeln von Indigblau mit Zinn und Salzsäure erhält, mit Zinkstaub bekommt man ein viel unreineres Product. Nach beiden Methoden ist dem rohen Indol eine flüchtigere, wasserstoffreichere Base beigemengt. Das durch Behandeln von Oxindol mit erhitztem Zinkstaub gewonnene Indol wird zur Entfernung des beigemengten Anilins mit verdünnter Salzsäure gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig und nach einigen Stunden hat sich das Indol in grofsen farblosen benzoësäureähnlichen Blättchen abgeschieden. — Zur Darstellung des Indols aus reducirtem Indigblau wurde der Indigo zuerst mit Alkohol ausgezogen, dann mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis er sich in ein bräunlichgelbes Pulver verwandelt hatte, und die ausgewaschene Substanz mit viel überschüssigem Zinkstaub aus einer kupfernen Retorte destillirt. Das gewonnene dicke Oel wurde nach Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure mit überhitztem Wasserdampf destillirt und dann über Schwefelsäure gestellt. Aus der Flüssigkeit schieden sich farblose, zu Krusten vereinigte, sehr harte Krystalle von Indol ab, die zur vollständigen Reinigung aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Das Indol schmilzt bei 52°, erstarrt krystallinisch, verflüchtigt sich leicht, kann aber nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten zuerst in Tröpfchen, dann in grofsen farblosen Blättern ab, während ein geringer Theil gelöst bleibt. Es ist mit den Wasserdäm-

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 56; Bull. soc. chim. [2] XIII, 459.

Indol. pfen flüchtig. In Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen ist es leicht löslich; Spuren von Aetherdampf bringen es zum Zerfließen. Es riecht eigenthümlich, an Naphtylamin erinnernd. Es ist eine sehr schwache Base; verdünnte Salzsäure verbindet sich nicht damit, concentrirte giebt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, die beim Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkalien wieder Indol liefert. Versetzt man die wässerige Lösung mit etwas stark verdünnter rauchender Salpetersäure, so scheidet sich ein rother voluminöser Niederschlag ab, aus kleinen Nadeln bestehend, vermuthlich salpetrigs. Indol, da er mit Wasser oder Alkalien gekocht Indol giebt. Die Verbindung löst sich in Alkohol, doch wie es scheint unter Zersetzung. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung erhält man grofse Nadeln eines anderen rothen Körpers. Die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung färbt einen Fichtenspahn in kurzer Zeit kirschroth, die Farbe geht aber nach einiger Zeit in ein schmutziges Braunroth über.

Synthetisch stellten A. Baeyer und A. Emmerling (1) das Indol dar durch Schmelzen von Nitrozimmtsäure mit überschüssigem Kali (10 Th.) und etwas Eisenfeilspähnen. Die in Wasser gelöste Masse giebt an Aether Indol und etwas Anilin ab. Nach Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure erhält man das Indol mit allen characteristischen Eigenschaften:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = CH.COOH\\NO_2\end{cases} - CO_2 - O_2 = C_6H_4\Big\langle{CH \atop NH}\Big\rangle CH.$$

Die Ausbeute an Indol ist nicht beträchtlich, da das Indol zur Meta-, die Nitrozimmtsäure zur Parareihe gehört (Nitrozimmtsäure liefert bei Oxydation mit chroms. Kali

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 679; Zeitschr. Chem. 1870, 213; Chem. Centr. 1870, 42; Bull. soc. chim. [2] XIII, 457.

Indol.

und Schwefelsäure Paranitrobenzoësäure). Das Indol erhält nun von Baeyer die Constitutionsformel :

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH,$$

woraus sich die Formeln von Oxindol u. s. w. einfach ableiten.

Die von Griefs (dies. Jahresb. S. 651) durch Einwirkung von Cyan und schmelzendem Harnstoff auf Anthranilsäure erhaltene Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ halten Sie nicht für einen Abkömmling des Indols, sondern geben ihr die Constitution

$$C_6H_4\langle{}^{CO - NH}_{NH - CO}\rangle$$

A. Kekulé (1) glaubt der Isatinsäure und dem Isatin die Constitutionsformeln

$$C_6H_4\begin{cases}CO - COOH \\ NH_2\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}CO = CO \\ \quad NH\end{cases}$$

geben zu müssen, wonach das Indol als Metaamidoacetenylbenzol

$$C_6H_4\begin{cases}C \equiv CH \\ NH_2\end{cases}$$

aufzufassen sei.

Oxysulfocarbamins. Ammonium.

E. Mulder (2) erhielt bei der Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf eine weingeistige Lösung von Schwefelammonium einen blafsgelb gefärbten Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff entwickelt und in *oxysulfocarbamins. Ammonium* übergeht :

$$(NH_4)_2S + COS = H_2S + CN_2H_6SO.$$

Wird dieser Körper mit Benzaldehyd versetzt, so erstarrt die Mischung nach einigen Tagen zu einer wenig

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 748. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 57.

gefärbten amorphen Masse, die in Wasser unlöslich ist. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{14}N_2SO$. Beim Kochen mit Bleizuckerlösung entsteht Schwefelblei.

Eine analoge Verbindung $C_{15}H_{14}N_2O_2$ erhält man aus carbamins. Ammonium und Benzaldehyd. Sie ist weifs, amorph, wird durch Kochen mit Wasser zersetzt und giebt mit kochendem Weingeist behandelt Krystalle von Hydrobenzamid.

Sulfocyanide der Alkoholradicale.

Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Quecksilbermercaptid $(C_2H_5)_2HgS_2$ und Weingeist erhielt L. Henry (1) statt des erwarteten Schwefelcyanäthyls unter Freiwerden von Cyangas hauptsächlich Zweifach-*Schwefeläthyl* und etwas Einfach-Schwefeläthyl und Schwefel. Das Jodcyan wirkt demnach wie freies Jod ein (2). *Allyltribromid* $C_3H_5Br_3$ gab beim Erhitzen mit weingeistiger Lösung von Schwefelcyankalium im Wasserbad, Abdestilliren des Weingeistes und Behandeln des Rückstandes mit Wasser *Glycerintrisulfocyanid* oder *Allyltrisulfocyanid* $C_3H_5(CNS)_3$. Es wurde nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen, glänzend weifsen, harten spröden Nadeln erhalten, die bei 126° schmolzen. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeist. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter reichlicher Entwickelung von Blausäure. Trichlorhydrin giebt diese Verbindung nicht.

Benzylchlorid $C_6H_5 . CH_2Cl$ giebt beim Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyankalium *Schwefelcyanbenzyl* $C_6H_5 . CH_2 . CNS$. Es bildet weifse lange durchsichtige Prismen, die in Wasser nicht, in kaltem Weingeist wenig, in kochendem Weingeist, in Aether oder Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Es schmeckt scharf und

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 636; Instit. 1869, 140; Zeitschr. Chem. 1870, 206; Chem. Centr. 1870, 1; Bull. soc. chim. [2] XIII, 427. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 401.

riecht ähnlich wie Kresse; es schmilzt bei 36 bis 38°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 256°. Mit trockener Bromwasserstoffsäure vereinigt es sich zu einer in Aether unlöslichen, durch Wasser sofort zersetzbaren Verbindung. Durch rauchende Salpetersäure wird es in *Nitrobenzylsulfocyanid* $\Theta_6H_4(N\Theta_2)\Theta H_2\Theta NS$ verwandelt, welches sich auch durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Schwefelcyankalium darstellen läfst. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen weifsen, gegen 70° flüchtigen Nadeln, die sich bei stärkerem Erhitzen zersetzen.

Senföle.

A. W. Hofmann (1) erhielt bei der Fortsetzung Seiner Untersuchungen (2) über *Senföle* folgende Resultate. Erhitzt man *Aethylsenföl* mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenem Rohre auf 110°, so geht innerhalb einiger Stunden die Vereinigung beider Körper vor sich. Es entweicht beim Oeffnen kein Gas und auf Zusatz von Wasser setzt sich ein wenig angenehm lauchartig riechendes Oel zu Boden, das bei 204 bis 208° siedet. Es ist diefs *halbgeschwefeltes Aethylurethan*, entstanden nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta S\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta S\left\{\begin{matrix}NH\,.\,\Theta_2H_5\\ \Theta\Theta_2H_5\end{matrix}\right.,$$

analog der Bildung des Aethylurethans aus Cyansäureäther und Alkohol [Wurtz (3)].

Durch Wasser, besonders bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien, zerfällt das halb-geschwefelte Aethylurethan in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin:

$$\Theta S\left\{\begin{matrix}NH\,.\,\Theta_2H_5\\ \Theta\Theta_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta\Theta_2 + H_2S + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Bei Anwendung von conçentrirter Schwefelsäure wird statt

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 116, 452; Berl. Acad. Ber. 1869, 332; Chem. Centr. 1869, 963; Zeitschr. Chem. 1869, 268, 671; Bull. soc. chim. [2] XII, 362. — (2) Jahresber. f. 1868, 652. — (3) Jahresber. f. 1851, 505.

Senföle. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Kohlenoxysulfid erhalten.

Die gleiche Verbindung wird durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Aethylsenföl erhalten, doch bildet sich stets gleichzeitig das entsprechende Natronsalz, dann kohlens. Natron, Schwefelnatrium und Aethylamin.

Ein isomeres *halbgeschwefeltes Aethylurethan* erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Mercaptan und cyans. Aethyl auf 120° :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N = CO\left\{\begin{matrix}NH\,.\,C_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Es gleicht dem vorigen vollkommen, siedet auch bei 204 bis 208°, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen mit Wasser in Mercaptan, Kohlensäure und Aethylamin :

$$CO\left\{\begin{matrix}NH\,.\,C_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + CO_2 + N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right.$$

Das *geschwefelte Aethylurethan* $CS\left\{\begin{matrix}NH\,.\,C_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}\right.$ scheint sich bei der Digestion von Mercaptan und Aethylsenföl bei 120° zu bilden. Es ist schwerer als Wasser, riecht weder nach Mercaptan, noch nach Aethylsenföl, spaltet sich jedoch bei der Destillation sofort wieder in seine Componenten. — Das von Will (1) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf *Allylsenföl* erhaltene, bei 210 bis 215° siedende Oel, dem dieser die Formel $C_{14}H_{25}N_3S_2O_2$ gab, erhielt Hofmann durch Erhitzen einer Lösung von Senföl in Alkohol auf etwas über 100°. Es ist schwerer als Wasser, riecht lauchartig. Es kommt ihm sonach die Formel $C_6H_{11}NSO$ zu, und ist es das *halbgeschwefelte Allylurethan* $CS\left\{\begin{matrix}NH\,.\,C_3H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$.

Bei Einwirkung von Alkohol auf Phenylsenföl wird analog (bei 110 bis 115°) das *halbgeschwefelte Phenylurethan*

(1) Ann. Chem. Pharm. LII, 34.

Senföle.

$\mathrm{CS}\left\{\begin{matrix}\mathrm{NH}.\mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{matrix}\right.$ erhalten. Versetzt man die in der Digestionsröhre enthaltene Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 65° schmelzen. Der Aether zerlegt sich bei der Destillation theilweise in seine Bestandtheile; setzt man jedoch hierbei Phosphorsäureanhydrid zu, so wird der Alkohol fixirt, und es destillirt Phenylsenföl über, gemischt mit cyans. Phenyl. Das *halbgeschwefelte Phenylurethan* kann auch direct durch Erhitzen von Diphenylsulfocarbamid in Alkohol auf 140 bis 150° erhalten werden (unter Austritt von Anilin), doch ist selbst nach einem Tage die Zersetzung nicht vollendet. Beim Erhitzen von Aethylmercaptan mit Phenylsenföl erhält man das *geschwefelte Phenylurethan* $\mathrm{CS}\left\{\begin{matrix}\mathrm{NH}.\mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{SC_2H_5}\end{matrix}\right.$ als krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Körper, der bei 56° schmilzt.

Die Darstellung der Senföle aus den sulfocarbamins. Salzen erfolgt sehr einfach, wenn man in die Lösung des Salzes in Alkohol eine starke alkoholische Jodlösung eingießt. Die Flüssigkeit entfärbt sich unter Schwefelabscheidung und wird nach Vollendung der Reaction sofort destillirt. Auf Zusatz von Wasser zum alkoholischen Destillat scheidet sich das Senföl aus, der Rückstand in der Retorte enthält jodwasserstoffs. Aethylamin, Jodwasserstoff und Schwefel :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CS}.\mathrm{C_2H_5}.\mathrm{NH}\\ (\mathrm{C_2H_5})\mathrm{H_3}.\mathrm{NH}\end{matrix}\right\}\mathrm{S} + \mathrm{J_2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CS}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}.\mathrm{HJ} + \mathrm{HJ} + \mathrm{S}.$$

Gießt man alkoholische Jodlösung (in geringem Ueberschuß) in eine siedende alkoholische Auflösung von Diphenylsulfocarbamid, so entfärbt sich die Lösung augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel. Filtrirt man nach einigen Stunden vom Schwefel ab, verdunstet den Alkohol und destillirt den gelben Harzkuchen mit Wasserdampf, so gehen reichliche Mengen von Phenylsenföl über.

Senföle. Filtrirt man die zurückbleibende Flüssigkeit siedend von etwas ausgeschiedenem Harze ab, so erhält man beim Erkalten Krystalle eines jodwasserstoffs. Salzes, aus welchen durch Alkalien eine blendend weifse Base ausfällt, Anfangs pflasterartig, doch zu einer harten Krystallmasse erstarrend. Sie krystallisirt aus Alkohol in zolllangen Nadeln von der Zusammensetzung $\mathrm{C_{19}H_{17}N_3}$, entsteht mithin nach der Formel :

$$2\,\mathrm{CS}\begin{cases}\mathrm{NH\,.\,C_6H_5}\\ \mathrm{NH\,.\,C_6H_5}\end{cases} + \mathrm{J_2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CS}\\ \mathrm{C_6H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} + \mathrm{C_{19}H_{17}N_3} + 2\,\mathrm{HJ} + \mathrm{S}.$$

Diese Base ist dem *Carbotriphenyltriamin* (1) isomer, steht dem *Melanilin* jedoch näher als dieses. Sie ist nach Hofmann (2) identisch mit der von Merz und Weith (3) durch Entschwefelung des Disulfocarbamids erhaltenen und als Tricarbohexanilid bezeichneten Verbindung, dessen Formel also in $\mathrm{C_{19}H_{17}N_3}$ zu vereinfachen ist. Es schmilzt bei 141°. Man erhält es viel leichter, wenn man dem Disulfocarbamid vor Einwirkung des Jods 1 Mol. Anilin zusetzt:

$$\mathrm{CS}\begin{cases}\mathrm{NH\,.\,C_6H_5}\\ \mathrm{NH\,.\,C_6H_5}\end{cases} + \mathrm{C_6H_7N} + 2\,\mathrm{J} = \mathrm{C_{19}H_{17}N_3} + 2\,\mathrm{HJ} + \mathrm{S}.$$

Auch wenn man bei der Siedetemperatur des Anilins Disulfocarbamid auf Anilin (einen geringen Ueberschufs) einwirken läfst, erhält man die Triaminbase unter Schwefelwasserstoffentwickelung :

$$\mathrm{C_{13}H_{12}N_2S} + \mathrm{C_6H_7N} = \mathrm{C_{19}H_{17}N_3} + \mathrm{H_2S}.$$

Eben so bildet sie sich, wenn man eine siedende alkoholische Lösung von Diphenylsulfocarbamid und Anilin mit Blei- oder Quecksilberoxyd versetzt, unter Abscheidung der Sulfide. Endlich bildet sie sich auch bei mehrstündigem Erhitzen von Diphenylsulfocarbamid auf 150 bis 160°. Destillirt man das durchsichtige harzartige Product mit

(1) Jahresber. f. 1858, 351. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 455. — (3) Jahresber. f. 1868, 668.

Senföle.

Wasser, so gehen Phenylsenföl und Anilin über, die sich in der Vorlage zu Sulfocarbanilid vereinigen, während ein Gemenge von Sulfoharnstoff und triphenylirtem Triamin zurückbleibt. — Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (bei mäfsiger Temperatur) bildet sich unter Kohlensäureentwickelung Sulfanilsäure :

$$\Theta\begin{cases}NH . \Theta_6H_5\\NH . \Theta_6H_5\\N . \Theta_6H_5\end{cases} + 3\,S\Theta_4H_2 = 3\,\Theta_6H_4\begin{cases}NH_2\\S\Theta_3H\end{cases} + H_2\Theta + \Theta\Theta_2.$$

Diphenylsulfoharnstoff liefert bei Gegenwart von Toluidin durch Entschwefelung mit Bleioxyd ein dem Rosanilin ($\Theta_{20}H_{19}N_3$) isomeres, in farblosen Nadeln krystallisirendes Triamin, *Carbodiphenyltoluyltriamin* $\Theta N_3H_2(\Theta_6H_5)_2(\Theta_7H_7)$. — Das Ditoluylsulfocarbamid liefert bei Gegenwart von Toluidin das von Merz und Weith als Tricarbohexatoluid beschriebene tritoluylirte Triamin. — Eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischem Ammoniak wird durch Bleioxyd augenblicklich entschwefelt. Die Analyse des Platinsalzes zeigt, dafs die in schönen abgeplatteten Nadeln krystallisirende Base die Zusammensetzung des *Melanilins* $\Theta_{13}H_{13}N_3$ besitzt. Sie bildet sich nach der Gleichung :

$$\Theta_{13}H_{12}N_2(S) + H_2(HN) = \Theta_{13}H_{12}N_2(HN) + H_2S,$$

wie ja auch umgekehrt Melanilin mit Schwefelkohlenstoff sich in Schwefelcyanwasserstoff und Diphenylsulfocarbamid umsetzt (1) :

$$\Theta_{13}H_{12}N_2(HN) + \Theta S(S) = \Theta_{13}H_{12}N_2(S) + \Theta S(NH).$$

Die neue Base ist dem Melanilin nur isomer (2).

Um die neue Verbindung mit dem Melanilin zu vergleichen, wurden beide Basen in die schwerlöslichen, aber leicht krystallisirbaren Nitrate verwandelt, aus diesen Salzen dann wieder abgeschieden und wiederholt aus Alkohol

(1) Jahresber. f. 1859, 379. — (2) Ueber ein drittes Isomeres vgl. Jahresber. f. 1868, 684.

Senföle. umkrystallisirt. Die neue Base, das α-Diphenylguanidin, krystallisirt viel leichter, als das β-Diphenylguanidin (Melanilin); auch sind die Krystalle desselben, lange abgeplattete Nadeln, viel besser ausgebildet, als die verworrenen Krystallisationen des früher erhaltenen Körpers. 100 Th. Weingeist von 90 pC. lösen 9,6 Th. α-Diphenylguanidin und 18 Th. β-Diphenylguanidin; das α-Diphenylguanidin schmilzt bei 147°, β-Diphenylguanidin bei 131°. Das α-Diphenylguanidin liefert bei Einwirkung von Cyangas dasselbe Dicyanomelanilin (1) (Schmelzpunkt 154°), wie das β-Diphenylguanidin, und diese Cyanverbindung verwandelt sich unter dem Einflusse von Säuren zunächst in Melanoximid und schliesslich in Diphenylparabansäure (2) (Schmelzpunkt 204°).

Butylsenföl. Das ätherische Oel des Löffelkrauts (Cochlearia officinalis) ist nach A. W. Hofmann (3) *Butylsenföl* $\left.\begin{matrix}G_4H_9\\GS\end{matrix}\right\}N$. Es siedet bei 159 bis 160° und liefert mit Ammoniak ein gut krystallisirendes, bei 135° schmelzendes Thiosinnamin. Es ist mit dem aus Butylamin (von Gährungsbutylalkohol) mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid zur Vergleichung dargestellten Butylsenföl nur isomer. Letzteres hat nahezu gleichen Siedepunkt, aber andern Geruch, und liefert ein bei 90° schmelzendes Thiosinnamin. — Auch die Brunnenkresse enthält ein, vermuthlich hochgelegenes Senföl.

Organische Basen. Thiosinnamin. R. L. Maly (4) berichtet über Phenyl- und Tolylthiosinnamin. Eine alkoholische Lösung von Phenyl-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 663. — (2) Jahresber. f. 1861, 529. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 102; Zeitschr. Chem. 1869, 400; Chem. Centr. 1869, 993; Bull. soc. chim. [2] XII, 286. — (4) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 443; LIX, 607; Chem. Centr. 1869, 392; Zeitschr. Chem. 1869, 258.

Thiosinnamin.

thiosinnamin (dargestellt durch Addition von Anilin und Senföl) macht viel Jod verschwinden, wie das Thiosinnamin selbst (1), doch konnte das *Dijodid* nicht krystallinisch erhalten werden. — Bei Einwirkung von Brom auf Phenylthiosinnamin scheidet sich Schwefel aus und resultirt ein dickes dunkelgelbes Oel, das bald harzig wird. — Bei Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung färbt sie sich bräunlich bis braun; durch Fällen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren erhält man das *Cyanid* $\mathrm{CSNH_2NC_3H_5C_6H_5.(CN)_2}$ als zarte, aus feinen sternförmig gruppirten Kryställchen bestehende Masse, die jedoch schwer vom Phenylthiosinnamin zu befreien ist. Wird die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so gesteht die ganze Flüssigkeit durch Ausscheidung von *Oxalylphenylthiosinnamin* (Oxalylphenylallylsulfocarbamid):

$$\mathrm{CS}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ \mathrm{NC_3H_5.C_6H_5}\end{cases}\mathrm{.(CN)_2+SO_4H_2+H_2O=CS}\begin{cases}\mathrm{NC_2O_2}\\ \mathrm{NC_3H_5.C_6H_5}\end{cases}\mathrm{+SO_4(NH_4)_2.}$$

Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man zolllange, aber höchst feine, unter der Flüssigkeit zu großen Gruppen vereinigte citrongelbe seideglänzende Nadeln, die beim Herausnehmen oder Abgießen der Mutterlauge sich verfilzen. Das Oxalylphenylthiosinnamin löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol mit gelber Farbe, wenig in kaltem. Heißes Benzol löst es auch leicht, eben so Aether und Amylalkohol. Kalte, mäßig concentrirte Salpetersäure wirkt nicht ein, heiße löst unter Entfärbung der Flüssigkeit, die aber keine Schwefelsäurereaction giebt. Concentrirte Schwefelsäure scheint es unverändert zu lösen. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit essigs. Blei und salpeters. Silber keine Fällung, doch tritt mit letzterem bald Zersetzung ein. Von verdünnter Kalilauge wird es gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt; auch kaltes Barytwasser

(1) Jahresber. f. 1868, 664.

Thiosinnamin.

löst es auf, doch tritt beim Kochen Abscheidung von oxals. Baryt ein. Es schmilzt bei 161° zu einer klaren gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen strahlig-krystallinisch. — Eine warme alkoholische Lösung von Oxalylphenylthiosinnamin mit salpeters. Silber versetzt, giebt nach kurzer Einwirkung einen reichen Niederschlag von Schwefelsilber; aus dem Filtrat wird, nach Entfernung des Silbers, durch Eindampfen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das *Oxalylphenylallylcarbamid* ƟƟ . $NƟ_2Ɵ_2 . NƟ_3H_5Ɵ_6H_5$ in langen schneeweifsen seideglänzenden Nadeln gewonnen. Es löst sich nicht in Wasser, aber schon in sehr verdünntem warmem Alkohol, sehr leicht in starkem Alkohol. Letztere Lösung wird von Wasser milchig getrübt und erstarrt bei einiger Concentration zu einem Brei glänzender weifser feiner Nadeln. Es löst sich auch leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Amylalkohol. Es schmilzt bei 107 bis 108° und erstarrt langsam krystallinisch. Mit Metallsalzen entstehen keine Fällungen. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen es; durch Wasser wird es wieder abgeschieden. Wird die heifse alkoholische Lösung der geschwefelten Verbindung mit Barytwasser versetzt, so bildet sich oxals. Baryt und Phenylthiosinnamin; analog erhält man aus Oxalylphenylallylcarbamid den *Phenylallylharnstoff*, der beim Abdampfen in glänzenden weifsen zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 96 bis 97° krystallisirt.

Das *Tolylthiosinnamin* (1) erhält man durch Mischen einer alkoholischen Toluidinlösung mit Senföl; die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Krystallbrei, der abgeprefst wird. Er enthält neben Tolylthiosinnamin noch *Ditolylsulfocarbamid*. Ersteres löst sich sehr leicht in warmem Alkohol und krystallisirt beim Abkühlen in weifsen weichen Krystallmassen, die getrocknet aus zarten, sich fettig an-

(1) Jahresber. f. 1865, 428.

Thiosinnamin.

fühlenden Blättchen bestehen. Es schmilzt bei 97°. Zur Darstellung des *Oxalyltolylthiosinnamins* wurde in die alkoholische Lösung Cyangas geleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach roch, und diese nun noch einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen war die ganze Flüssigkeit dick geworden von einem voluminösen, aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag von Oxalyltolylthiosinnamin. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in langen goldgelben, sehr platten und ziemlich schmalen, metallähnlich glänzenden Nadeln von grofser Zartheit erhalten. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol, wenig in kaltem, nicht in Wasser; die alkoholische Lösung reagirt neutral. Auch von Aether, Benzol, Methyl- und Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff wird es aufgenommen. Es schmilzt bei 157° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt und läfst sich im Glasrohr ohne Zersetzung sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer gelben Flüssigkeit, aus der es durch Wasser wieder unverändert ausgefällt zu werden scheint. Salpeters. Silber giebt in der alkoholischen Lösung nach Kurzem einen Niederschlag von Schwefelsilber; Platinchlorid giebt keinen, Goldchlorid einen eisenoxydfarbigen Niederschlag. Concentrirte heifse Salpetersäure löst die Substanz unter Entfärbung. Aetzbaryt bewirkt die analoge, schon mehrfach beschriebene Zerlegung unter Bildung von Baryumoxalat.

Der beim Ausziehen mit warmem verdünntem Alkohol ungelöst bleibende *Ditolylsulfoharnstoff* $ЄS.N_2H_2(Є_7H_7)_2$ (siehe oben) löst sich erst in einer grofsen Menge siedenden Alkohols und krystallisirt dann in harten farblosen Körnern, die bei 176° schmelzen. Sie lösen sich kaum in kaltem Alkohol, schwer in heifsem Benzol, fast nicht in Aether, gar nicht in Wasser. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle und entwickeln Dämpfe, die intensiv nach Sternanis riechen und mit rufsender Flamme brennen. Im Glasrohr sublimiren kleinere Mengen ohne Rückstand zu

Thiosinnamin. feinen Kryställchen; bei gröfseren Massen tritt theilweise Zersetzung ein. Salzsäure, auch concentrirte heifse, löst nicht, auch nicht Aetzkali oder Ammoniak. Mit salpeters. Silber in heifser alkoholischer Lösung behandelt, liefert der Sulfoharnstoff unter Schwefelsilberabscheidung *Ditolylharnstoff*. Schmelzpunkt 263°; kleine Mengen sublimiren in weifsen Nadeln.

V. v. Zepharovich (1) theilt ausführlich Seine Krystallbestimmungen des Thiosinnamins, Phenylthiosinnamins, Thiosinnaminjodäthyls, Thiosinnamindijodids, Thiosinnamindibromids und des Thiosinnaminjodochlorids mit. Sie zeigen, doch nur in weiterem Sinn, verwandte Formen. Die drei ersten Substanzen krystallisiren monoklin, die zwei folgenden triklin, das Jodochlorid rhombisch.

Sulfocarbanilid. V. Merz und W. Weith (2) berichten über die Zersetzungsverhältnisse des Sulfocarbanilids und verwandter Körper. — Das Sulfocarbanilid liefert bei Behandlung mit Natriumamalgam in möglichst neutraler alkoholischer Lösung (hergestellt durch fortwährend überschüssig anwesende Kohlensäure) wesentlich nur Anilin (3) und wenig eines in Schwefelkohlenstoff, nicht in Alkohol und Wasser löslichen Körpers, vermuthlich Methylensulfür.

Bei der Destillation für sich giebt es Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff (bei 24stündigem Stehenlassen mit alkoholischem Ammoniak durch Bildung von Rhodan- und Schwefelammonium auch in kleinen Mengen nachzuweisen); die Schmelze erstarrt zu einer amorphen, glasartigen Masse, die aus unverändertem Sulfocarbanilid, α-Triphenylguanidin und etwas Anilin besteht. Das Sulfocarbanilid zerfällt selbst schon unter dem Siedepunkte des Anilins. Beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Antimonwas-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 17 bis 34, mit drei Tafeln. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 583; Bull. soc. chim. [2] XIII, 164. — (3) Jahresber. f. 1868, 671.

Sulfocarbanilid.

serstoffstrom geht die Zersetzung nur rascher vor sich, die Gase scheinen weiter nicht einzuwirken. Auch trockenes Carbanilid liefert beim Erhitzen Kohlensäure, der Rückstand besteht aus Triphenylguanidin neben etwas Anilin. — Salzs. Triphenylguanidin bildet sich ferner beim Schmelzen von Sulfocarbanilid mit Chlorblei unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff neben Schwefelblei. — Beim Erwärmen von Sulfocarbanilid mit Anilin bei Abwesenheit von nascirendem Wasserstoff geht die Einwirkung eben so vor sich, als bei dessen Anwesenheit, wonach die Zersetzungsgleichung Jahresb. f. 1868, 671 zu streichen. Sulfocarbanilamid und Anilin liefern beim Erhitzen unter starker Ammoniakentwickelung Sulfocarbanilid (Schmelzp. 144°), und daraus bildet sich dann weiter das Triphenylguanidin. — Beim Erhitzen von Sulfocarbanilid mit Salzsäure (2) bildet sich auch noch Phenylsenföl; die feste Base ist Triphenylguanidin. Die Ausbeute an Phenylsenföl ist bei niedriger Temperatur sehr bedeutend, so daſs sich das Verfahren zur Darstellung desselben eignen dürfte. — Die Zersetzung des Sulfocarbtoluids geht analog, aber schwieriger vor sich; Carbanilid wird von siedender concentrirter Salzsäure nicht, bei 160 bis 170° ziemlich langsam zersetzt, und zwar in Kohlensäure und Anilin. — Phenylsenföl wird bei 120° kaum von concentrirter Salzsäure angegriffen, bei 160 bis 170° bildet sich Anilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen mit salzs. Anilin bildet es salzs. Triphenylguanidin.

Das Triphenylguanidin liefert bei Spaltung mittelst Kalilauge nur Anilin, ist also normales oder α-Triphenylguanidin $C\left\{\begin{matrix}(NHC_6H_5)_2\\NC_6H_5\end{matrix}\right.$. Analog ist die Zersetzung durch

(1) Schwefel wird von heiſsem Anilin leicht gelöst; es entweicht Schwefelwasserstoff und bildet sich eine schwefelhaltige Base. Andere organische Körper verhalten sich ähnlich gegen Schwefel. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 671.

Sulfocarbanilid.

concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur. — Erhitzt man eine verdünnte Lösung von salzs. Triphenylguanidin mit der $1^1/_2$fachen Menge Chlorkalium und wenig Salzsäure, so erfolgt zunächst gelbliche, nach einiger Zeit grünliche Färbung, worauf dunkle Flocken entstehen, die beim Schütteln leicht aufschwimmen und von Alkohol schön violett gelöst werden. Mit viel Chlorkalium erhitztes Triphenylguanidin scheidet weiſse Flocken ab, die sich bei anhaltendem Kochen färben und compacte ziegel- bis krapprothe Partien bilden; diese werden durch Weingeist malagafarben gelöst. Aehnlich wirken Hypochlorite und andere Oxydationsmittel. Chlorwasser veranlaſst selbst in sehr verdünnten Lösungen des Hydrochlorates eine sofortige weiſsliche Trübung, die beim Erhitzen ins Fleisch- bis Lilafarbene umschlägt. Wurde eine concentrirte Lösung genommen, so sammelt sich die Trübung in weiſslichen bis gelblichen Flocken (vermuthlich gechlortes Triphenylguanidin).

Triphenylguanidin.

Das α-Triphenylguanidin (früher Tricarbohexanilid) (1) bildet sich nach V. Merz und W. Weith (2) auch durch Erhitzen von gleichen Mol. Anilin, Carbanilid und $^1/_3$ Mol. Dreifach-Chlorphosphor. Die Mischung erstarrt zuerst und schmilzt dann bei 140°. Man erhält so statt 135,3 Th. 112 Th. der Base.

$$3\,\mathrm{\Theta\Theta}\begin{cases}\mathrm{NH\Theta_6H_5}\\ \mathrm{NH\Theta_6H_5}\end{cases} + 3\,\mathrm{\Theta_6H_5NH_2} + \mathrm{PCl_3} = 3\,\mathrm{\Theta}\begin{cases}\mathrm{N\Theta_6H_5}\\ \mathrm{(NH\Theta_6H_5)_2}\end{cases} + 3\,\mathrm{HCl} + \mathrm{P\Theta_3H_3}.$$

Analog erhält man aus Carbanilid, Toluidin und Dreifach-Chlorphosphor das Diphenyltolylguanidin (vgl. bei Hofmann S. 633).

Läſst man durch ein entsprechendes Gemisch von Anilin und Dreifach-Chlorphosphor bei 170° Kohlensäure

(1) Jahresber. f. 1868, 668. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 621; Zeitschr. Chem. 1869, 659; Chem. Centr. 1869, 998; Bull. soc. chim. [2] XIII, 245.

Triphenyl-guanidin.

streichen und besser mit Chlorphosphor beladene Kohlensäure in heifses Anilin strömen, so bildet sich ebenfalls α-Triphenylguanidin :

$$9\,C_6H_5NH_2 + 3\,CO_2 + 2\,PCl_3 = 3\,C\begin{cases}NC_6H_5\\(NH.C_6H_5)_2\end{cases} + 6\,HCl + 2\,PO_3H_3.$$

Auch Kohlenoxyd wird von Anilin und Chlorphosphor in Reaction gezogen. — Auch Rodanammonium und überschüssiges Anilin liefern bei viertelstündigem Erhitzen α-Triphenylguanidin als Endproduct.

Das *Triphenylguanidin* setzt sich nach F. Hobrecker (1) mit Schwefelkohlenstoff in Diphenylharnstoff und Phenylsenföl um :

$$C(C_6H_5)_3H_2N_3 + CS_2 = CS_2H_2(C_6H_5)_2 + C_6H_5.NCS.$$

Bei der Temperatur des siedenden Wassers wirken sie nicht auf einander ein; wird jedoch eine alkoholische Lösung des Guanidins mit Schwefelkohlenstoff auf 140° erhitzt, so bilden sich Diphenylharnstoff und Phenylsenföl, welch' letzteres sich wieder in Anilin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zersetzt :

$$C_7H_5NS + 2\,H_2O = C_6H_7N + H_2S + CO_2.$$

Erhitzt man, nach H. L. Buff (2), ein Gemenge gleicher Theile von Quecksilberchlorid und Sulfocarbanilid im trocknen Zustand im Oelbad auf 140 bis 150°, so tritt zuerst Schmelzung, dann Aufschäumen und Entwickelung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff ein. Die Schmelze besitzt den Geruch des Phenylsenföls und wird zuerst mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol ausgelaugt. Die wässerigen Auszüge geben auf Zusatz von Natronlauge gelbe bis weifse Niederschläge von *Triphenylguanidin* (3),

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 689; Zeitschr. Chem. 1870, 223; Bull. soc. chim. [2] XIII, 528. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 498; Zeitschr. Chem. 1870, 54; Bull. soc. chem. [2] XIII, 246. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 639.

Triphenylguanidin.

das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 145° schmilzt. Die dünnen Nadeln derselben sind (nach der Bestimmung von Groth) *rhombische*, sechsseitige Prismen. Axenverhältniſs a : b : c = 0,6703 : 1 : 0,5575.

Der alkoholische Auszug der Schmelze gab lange, glänzende, das Licht stark brechende farblose Nadeln von *Diphenylharnstoff*, der bei 235° schmilzt und bei 210° erstarrt. — Schmilzt man Sulfocarbtoluid (1) (2 Th.) und Quecksilberchlorid (5 Th.) bei 165 bis 180°, so erhält man eine nach Anis (Toluylsenföl) riechende Schmelze. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich. Man extrahirt gleich mit kochendem Alkohol und fällt mit Natronlauge und Wasser. Man erhält so einen röthlich-gelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen mit kochendem Alkohol aufgenommen wird. Diese Lösung versetzt man mit concentrirter Salzsäure, dann mit Wasser und destillirt den Alkohol ab. Man erhält so eine Abscheidung von *Ditolylcarbamid*, während salzs. *Tritolylguanidin* in Lösung bleibt. Durch Natronlauge erhält man hieraus das *Tritolylguanidin* in triklinischen Formen krystallisirt. Es schmilzt bei 125° und erstarrt dann zu einer spröden, amorphen, durchscheinenden Masse. Das salzs. Salz ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, woraus es in weiſsen, glänzenden, schuppenförmigen Nadeln krystallisirt, welche zu Büscheln und blumenkohlartigen Massen vereinigt sind. Das Platinsalz krystallisirt in gelben Blättern und Prismen. — Das Sulfocarbtoluid lieferte wenig Base und viel Harnstoff, umgekehrt verhält sich das Sulfocarbanilid; dem entsprechend war auch beim Toluid fast alles Quecksilberchlorid zersetzt, während beim Anilid sehr viel unzersetzt blieb.

Guanidin.

Bei der Einwirkung von 150 Liter Chlorkohlenoxydgas auf Ammoniak erhielt G. Bouchardat (2) neben

(1) Das Sulfocarbotoluid bildet (ebenfalls nach Groth) monokline Prismen; Axenverhältniſs a : b : c = 0,841 : 1 : 0,651, $\gamma = 87^\circ 2'$. — (2) Compt. rend. LXIX, 961; Ann. Chem. Pharm. CLIV, 354; Chem.

Guanidin.

Salmiak und Harnstoff noch kleine Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure. Die Salzmasse hinterliefs beim Ausziehen mit Weingeist, dann mit kaltem Wasser, die beiden letzten Körper, welche durch fractionirte Krystallisation aus heifsem Wasser getrennt wurden. In dem alkoholischen Auszug wurden die salzs. Salze mit schwefels. Silber in schwefels. Salze verwandelt, mit Weingeist der Harnstoff entfernt, und aus dem Rückstand durch Kochen mit Barytwasser das Ammoniak ausgetrieben. Durch Sättigen mit Schwefelsäure entstand ein schwefels. Salz, dessen Zusammensetzung nahezu der des schwefels. Guanidins, $S\Theta_4H_2 . (\mathrm{C}H_5N_3)_2$, entsprach.

Harnstoff.

M. Schmelzer und K. Birnbaum (1) haben zwei Verbindungen von Phosphorsäure mit Harnstoff dargestellt. Die eine ist identisch mit der schon von J. Lehmann (2) dargestellten Verbindung $\mathrm{C}_2H_4N_2\Theta . P\Theta_4H_3$. Sie bildet leicht übersättigte Lösungen, welche beim Eintragen eines Krystalls derselben Substanz unter heftiger Erwärmung, wodurch ein Theil unter Kohlensäureentwickelung zerstört wird, krystallinisch erstarren. Versucht man, 1 At. Wasserstoff der Phosphorsäure in der Verbindung durch 1 At. Alkalimetall zu ersetzen, so trennt sich der Harnstoff davon und man erhält saure Phosphate. Eine zweite Verbindung wurde nur *einmal* krystallinisch (beim Verdunsten einer Mischung von Phosphorsäure und Harnstoff in der Kälte) erhalten, welche 39 pC. $P_2\Theta_5$ enthielt, was der Formel $(\mathrm{C}H_4N_2\Theta)_3PH_3\Theta_4$ entspricht. Diese zeigt das auffallende Verhalten beim Kochen, besonders leicht bei Zusatz von Ammoniak, einen krystallinischen Niederschlag von *Cyanursäure* abzuscheiden, während die Flüssigkeit phosphors. Ammoniak gelöst behält.

Centr. 1870, 523; Zeitschr. Chem. 1870, 58; Bull. soc. chim. [2] XIII, 340. — (1) Zeitschr. Chem. 1869, 206; Chem. Centr. 1869, 349; Bull. soc. chim. [2] XII, 257. — (2) Jahresber. f. 1866, 722.

Harnstoff. H. Bunte (1) erhielt beim Erhitzen von salpeters. Harnstoff mit Alkohol auf 120 bis 130°, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Ausschütteln der Lösung mit Aether, *Urethan* $C_3H_7NO_2$. Er giebt für die Umsetzung folgende Gleichung :

$$CON_2H_4.NO_3H + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = NH_4.NO_3 + CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Diphenylharnstoff. Erwärmt man, nach H. Schwarz (2), salpeters. Harnstoff mit Anilin, so entwickelt sich Ammoniak und nach dem Erkalten hat man zwei Schichten, eine weiſse untere, salpeters. Ammoniak, und eine bräunliche obere, *Diphenylharnstoff* (3). Jene löst sich in kaltem Wasser und kann so von letzterer getrennt werden, welche aus warmem Alkohol in schönen schneeweiſsen Nadeln krystallisirt. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt :

$$2\,C_6H_7N + CON_2H_4.NO_3H = CO(NHC_6H_5)_2 + NH_4NO_3 + NH_3.$$

Sulfoharnstoff. J. E. Reynolds (4) gelang es, den Sulfoharnstoff aus Sulfocyanammonium zu erhalten. Man erhitzt (500 Grm.) gut getrocknetes Sulfocyanammonium (Schmelzp. 159°) in einer Flasche *allmälig* auf 170° und erhält es ungefähr zwei Stunden auf dieser Temperatur. Hält man genau diese Temperatur ein, so bildet sich nur wenig Schwefelammonium und kaum eine Spur Schwefelkohlenstoff. Man kühlt hierauf auf 100° ab, löst im gleichen Gewicht Wasser von 80°, filtrirt rasch über Baumwolle, um etwas schwarze Substanz zu trennen, und läſst krystallisiren. Man erhält nach einigen Stunden feine, lange, seideartige Krystalle von *Sulfoharnstoff* $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, die oft bedeutend zusammen-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 181; Zeitschr. Chem. 1870, 96; Bull. soc. chim. [2] XIII, 237. — (2) Chem. Centr. 1869, 687 (nach Polyt. Journal CXCI, 397). — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 646. — (4) Chem. Soc. J. [2] CVII, 1; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 44; Chem. News XIX, 7; Ann. Chem. Pharm CL, 255; Zeitschr. Chem. 1869, 99; Chem. Centr. 1869, 369; Bull. soc. chim. [2] XII, 261.

Sulfoharnstoff.

kleben. Sie werden abgepreſst und durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Es bilden sich feine Prismen von der Dicke einer Nähnadel, oder kurze dicke rhombische Prismen. Sie werden im Vacuum getrocknet und zerflieſsen an mäſsig trockener Luft nicht. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die Lösung schäumt unbedeutend beim Schütteln, reagirt neutral und schmeckt ziemlich bitter. Erhitzt man den Harnstoff im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser einige Stunden auf 140°, so bildet sich wieder Schwefelcyanammonium, was durch die Eisenoxydreaction sich nachweisen läſst. Der Harnstoff zeigt diese Reaction nicht. Mit Kalihydrat, Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt liefert er Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure (im ersteren Falle neben etwas Schwefelcyankalium):

$$CS(NH_2)_2 + H_2O = 2\,NH_3 + CO_2 + H_2S.$$

Siedende Salpetersäure oxydirt den Schwefel leicht zu Schwefelsäure; salpetrigs. und unterchlorigs. Salze setzen den Stickstoff in Freiheit; überschüssiges übermangans. Kali und Alkali machen Stickstoff frei und oxydiren den Schwefel zu Schwefelsäure. Der Sulfoharnstoff schmilzt bei 149°. Bei vorsichtigem Erhitzen auf Platinblech schmilzt er und verflüchtigt sich dann ohne Schwärzung oder Rückstand. In einer geschlossenen Röhre erhitzt schmilzt er, siedet auf unter Entwickelung von Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak (?); die Mischung schwärzt sich, zuletzt aber, bei weiterem Erhitzen, destillirt ein gelbes Oel über und eine weiſse Masse von dem Aussehen des Liebig'schen (1) Hydromellons bleibt zurück.

Setzt man zu einer fast gesättigten wässerigen Lösung des Harnstoffs überschüssige Salpetersäure (von

(1) Jahresber. f. 1855, 460.

Sulfoharnstoff. 1,25 spec. Gew.) unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, so erhält man ein schönes krystallinisches Nitrat $CS(NH_2)_2 . NO_3H$. Das Hydrochlorat konnte nicht erhalten werden. — Die wässerige Lösung des Harnstoffs giebt mit fast neutraler Goldchloridlösung einen röthlichen Niederschlag, der sich wieder löst. Man fährt fort, so lange die Goldlösung noch rasch entfärbt wird, und erhält durch langsames Eindampfen perlglänzende, monokline Krystalle der Goldverbindung $Au\begin{cases}CSN_2H_4\\CSN_2H_4\\Cl\end{cases}$. Ist die Goldlösung im Ueberschufs, so erhält man einen röthlich-gelben Niederschlag, der sich rasch zersetzt und vielleicht die Zusammensetzung $Au\begin{cases}CSN_2H_4\\Cl\\Cl\end{cases}$ besitzt. Analog erhält man mit möglichst säurefreiem Platinchlorid in nur wenig überschüssiger Harnstofflösung einen schweren rothen, aus mikroscopischen federartigen Krystallen bestehenden Niederschlag $Pt\begin{cases}2\,CSN_2H_4\\2\,Cl\end{cases}, HCl$; der rasch abgeprefst und getrocknet werden mufs. Setzt man dagegen überschüssiges säurehaltiges Platinchlorid zu Harnstofflösung, so erhält man zuerst fast gar keine Fällung, bis sich nach einiger Zeit ein schmutzigbrauner Niederschlag $Pt\begin{cases}CSN_2H_4\\Cl_3\end{cases}$ absetzt, der jedoch nur schwierig von anhängendem Platinchlorid zu trennen ist.

Setzt man zu Harnstofflösung salpeters. Silber und erhitzt, so löst sich der ursprüngliche Niederschlag wieder und es scheidet sich Schwefelsilber ab, wenn keine freie Salpetersäure vorhanden ist. Läfst man dagegen die klare, freie Säure enthaltende Lösung erkalten, so erhält man seideartige Nadeln der Verbindung $2(CSN_2H_4) . Ag_2O + 4H_2O$ (?), die aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden. Bei gelindem Erhitzen giebt sie Wasser ab und explodirt schwach unter Bildung von Schwefelsilber und von einem krystallinischen Sublimat. Durch halbstündiges

Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Silberoxyd und etwas Wasser erhielt Reynolds, nach Entfernung des Schwefelsilbers, beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand, den Er auf Grund qualitativer Reactionen für gewöhnlichen Harnstoff hielt. (Vgl. dagegen Hofmann in diesem Berichte S. 649.) Auch mit salpeters. Quecksilberoxyd bildet der Sulfoharnstoff Verbindungen, die sich jedoch rasch zu zersetzen scheinen.

Geschwefelte Harnstoffe.

A. W. Hofmann (1) berichtet über die Entschwefelung der Aethylsulfoharnstoffe, sowie des normalen Sulfoharnstoffs. — Der Diäthylsulfoharnstoff, leicht aus Aethylamin und Aethylsenföl zu erhalten, entschwefelt sich nur langsam; Bleioxyd ist ohne Wirkung, frisch gefälltes Quecksilberoxyd entfernt den Schwefel aus der siedenden Flüssigkeit. Die abfiltrirte neutrale Lösung hinterliefs Diäthylharnstoff $C\Theta\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases}$. (Schmelzp. 107°.)

Bei Gegenwart von Aethylamin erhält man bei analogem Verfahren nach Entfernung des Schwefelquecksilbers und des überschüssigen Aethylamins eine stark alkalische Flüssigkeit, die bei längerem Stehen an der Luft durch Kohlensäureanziehung krystallinisch erstarrt. Mit Salzsäure und Platinchlorid erhält man aus dem alkalischen Rückstand das *Triäthylguanidinplatinchlorid* $2(CN_3(C_2H_5)_3H_3Cl).PtCl_4$ (bei 100° getrocknet), in Platten krystallisirend, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Eben so erhält man mit Goldchlorid ein Goldsalz. Das Triäthylguanidin, entstanden nach der Gleichung

$$CS(NHC_2H_5)_2 + C_2H_5NH_2 = CN_3(C_2H_5)_3H_2 + H_2S,$$

ist den beiden Isomeren (2) äufserst ähnlich. — Die Ent-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 600; Chem. Centr. 1869, 999; Zeitschr. Chem. 1870, 157; Bull. soc. chim. [2] XIII, 511. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 516.

Geschwefelte Harnstoffe. schwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs bei Gegenwart von Ammoniak scheint nicht so einfach zu verlaufen.

Den *Monoäthylsulfoharnstoff* erhält man sehr leicht bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylsenföl. Beim Eindampfen hinterbleibt er als krystallinische Masse, die aus heifsem Wasser umkrystallisirt in schönen, ziemlich löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° erhalten wird. Er wird sehr leicht von Blei- oder Quecksilberoxyd in wässeriger oder alkoholischer Lösung entschwefelt. Man erhält beim Eindampfen des Filtrats eine syrupdicke Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einem Haufwerk weifser verfilzter Krystalle von alkalischer Reaction erstarrt. (Die alkalische Reaction scheint sich während des Eindampfens bedeutend zu vermehren.) Die Krystalle, obschon sehr löslich, lassen sich aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiren. Ihre kalte Lösung in möglichst wenig Salzsäure liefert mit Platinchlorid ein wawellitartig krystallisirtes Platinsalz, das in Wasser leicht löslich ist, weniger leicht in Alkohol, und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $ЄH_3(Є_2H_5)_3N_6 . 2HCl . PtCl_4$ besitzt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erleidet es theilweise Zersetzung. — Die Base, das *Triäthylmelamin* $Є_3H_3(Є_2H_5)_3N_6$, bildet sich wohl so, dafs zuerst Aethylcyanamid sich bildet:

$$ЄSN_2H_3Є_2H_5 = H_2S + ЄN . NH . Є_2H_5 ,$$

und dafs dann 3 Mol. Aethylcyanamid zu einem Mol. der neuen zweisäurigen Base zusammentreten:

$$3 [ЄN(Є_2H_5)HN] = (ЄN)_3(Є_2H_5)_3H_3N_3 = Є_3H_3(Є_2H_5)_3N_6 .$$

Dem Triäthylmelamin analog ist jedenfalls das *Sinnamin* [von Will (1)] als Triallylmelamin $Є_3H_3(Є_3H_5)_3N_6$ aufzufassen.

Das ***Triäthylmelamin*** zerlegt sich leicht. Längere Berührung mit kalter Salzsäure, kurzes Aufsieden mit

(1) Ann. Chem. Pharm. II, 1.

derselben bewirkt die Bildung von *Triäthylammelin* $C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$:

Geschwefelte Harnstoffe.

$$C_3H_3(C_2H_5)_3N_6 + H_2O = C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O + NH_3.$$

Die Lösung wird zur Entfernung des Ammoniaks mit Natronlauge übersättigt, zur Trockne verdampft und mit Aether ausgezogen. Es hinterbleibt ein Syrup, der mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt ein in schönen vierseitigen Prismen krystallisirendes Platinsalz liefert. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger löslich und besitzt, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung :

$$2\,[C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O\,.\,HCl]\,.\,PtCl_4.$$

Durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs erhält man nicht, wie Reynolds (1) behauptet, Harnstoff, sondern *Dicyandiamid*.

Das *Amid des Glycocolls*, welches von W. Heintz zuerst (2) bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloressigäther neben Diglycolamidsäurediamid und Triglycolamidsäuretriamid erhalten wurde, bildet sich, nach Demselben (3), auch direct aus Glycocoll, wenn man letzteres als vollkommen trockenes Pulver mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol auf 155 bis 165° erhitzt. Es ist ein sehr grofser Ueberschufs an Ammoniak nothwendig, um nur zum kleinen Theil das Glycocoll auf diese Weise direct zu amidiren; der gröfste Theil desselben bleibt unverändert.

Glycocollamid.

Heintz betrachtet jetzt das Glycocollamid als *Oxäthylenharnstoff* $NH_2(CH_2CO)NH_2$. Bezüglich der dabei entwickelten theoretischen Ansichten über die Constitution des Harnstoffs, der Carbaminsäure und der Polyglycolsäureamide verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Vgl. diesen Bericht S. 647. — (2) Jahresber. f. 1868, 697. — (3) Ann. Chem. Pharm. CL, 67; im Auszug Zeitschr. Chem. 1869, 534.

Glycolamidsäuren.

J. Ziegler (1) theilt mit, daſs Er beim Kochen von Glycocoll mit Monochloressigsäure salzs. Diglycolamidsäure, und aus dieser mit Monochloressigsäure salzs. Triglycolamidsäure erhalten habe.

Triglycolamidsäure.

W. Heintz (2) hat zum Zweck der Ermittelung der Constitution der *Triglycolamidsäure* einige Versuche angestellt. Die Reduction durch Zink und verdünnte Schwefelsäure geht nur bis zur Bildung von Aethyldiglycolamidsäure (3); Zinn und Salzsäure wirken nicht ein. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° wurde Ammoniak und Essigsäure erhalten. Durch Natriumamalgam und Wasser wurde sie nur wenig unter Bildung von etwas Ammoniak und Essigsäure angegriffen. Durch Erhitzen mit Natronkalk auf 300° gab die Triglycolamidsäure hauptsächlich Ammoniak (mit wenig Dimethylamin) und ein Gemenge von Grubengas und Wasserstoff aus, während im Rückstand Essigsäure nachweisbar war. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° wurde Diglycolamidsäure und Glycolsäure erhalten, nebst Spuren von Glycocoll und Ammoniak.

Obige Resultate bestätigen durchaus die gewöhnlich angenommene Structur der Triglycolamidsäure :

$$N\begin{cases}CH_2 . CO . OH\\ CH_2 . CO . OH\\ CH_2 . CO . OH.\end{cases}$$

Homologes der Asparaginsäure.

C. Scheibler (4) benutzte zur Abscheidung der vermeintlichen Asparaginsäure aus Melasse das Verhalten des durch basisch-essigs. Bleioxyd aus der wässerigen Lösung gefällten basisch-asparagins. Bleioxyds, das sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst und durch Alkohol wieder daraus gefällt wird. Der Niederschlag wird nach dem

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 659. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 75; Zeitschr. Chem. 1869, 249. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 699. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 296; Zeitschr. Chem. 1869, 541; Chem. Centr. 1869, 509.

Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Eindampfen des vom Schwefelblei getrennten Filtrats die Asparaginsäure gewonnen, die auf porösen Platten von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol ausgekocht und schliefslich mit Thierkohle gereinigt wird. Die so erhaltene Säure stimmte in Eigenschaften und optischem Verhalten mit der Asparaginsäure völlig überein, zeigte aber die Zusammensetzung der nächst höheren *Homologen* $C_5H_9NO_4$.

Kreatin.

E. Mulder und N. Mouthaan (1) empfehlen zur Darstellung von Kreatin 1 Th. käufliches Fleischextract in 20 Th. Wasser gelöst mit basisch-essigs. Blei auszufällen, und das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat in nicht zu grofsen Quantitäten auf 1 Th. einzudampfen. Bei längerem Stehen krystallisirt das Kreatin aus.

Weder die Aldehyde der Essigsäure und Baldriansäure noch Bittermandelöl wirken bei 100° auf Kreatin ein.

Amidobenzoësäure.

A. Faust (2) theilt mit, dafs die *Nitrophtalsäure* bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure *Amidobenzoësäure* liefert und giebt hierfür folgende Gleichung :

$$C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2 + 3H_2 = C_6H_4(NH_2)CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Die hierbei erhaltene Säure besafs alle Eigenschaften der gewöhnlichen Amidobenzoësäure (Schmelzpunkt 173 bis 175°).

Anthranilsäure.

Nach den Versuchen von P. Griefs (3) verhält sich die *Anthranilsäure* gegen Cyan in wesentlich anderer Weise, als die isomere Amidobenzoësäure (4). Die mit Cyangas gesättigte weingeistige Lösung der Anthranilsäure bleibt vollkommen klar; beim Verdampfen bleibt ein krystallinischer Rückstand, der mit etwas kohlens. Ammoniak gewa-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 341; Bull. soc. chim. [2] XII, 357. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 335; Bull. soc. chim. [2] XII, 394. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 415; Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 89; Zeitschr. Chem. 1869, 574; Chem. Centr. 1869, 869; Bull. soc. chim. [2] XIII, 250. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1867, 410; f. 1868, 710

Anthranilsäure. schen und aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Man erhält so weifse Nadeln einer *Verbindung* $C_{10}H_{10}N_2O_2$, welche bei 173° schmelzen und in kleiner Menge unzersetzt destillirbar sind. In kochendem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heifsem Weingeist oder Aether. Von ihrer Bildung giebt folgende Gleichung Rechenschaft :

$$C_7H_7NO_2 + C_2N_2 + C_2H_6O = C_{10}H_{10}N_2O_2 + CHN + H_2O.$$

Es nimmt also der Alkohol an ihrer Bildung Theil. Die Lösung des Körpers in Salzsäure scheidet beim Kochen eine *neue Verbindung* (1) $C_8H_6N_2O_2$ ab :

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_6O.$$

Sie krystallisirt in weifsen glänzenden Blättchen, die in Wasser, Weingeist und in Aether selbst in der Kochhitze sehr schwer löslich sind. Sie schmilzt erst über 350°. In Kalilauge ist sie löslich, wird aber schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Mit Silberlösung giebt sie einen Niederschlag. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in eine in honiggelben Prismen krystallisirte *Nitroverbindung* $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$ verwandelt. Diese geht durch Reduction in eine basische *Amidoverbindung* $C_8H_5(NH_2)N_2O$ über, gelbe schwer lösliche Nadeln, welche mit Säuren meist schwer lösliche, gut krystallisirte Salze bildet.

Wird die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ mit weingeistigem Ammoniak in verschlossener Röhre einige Tage im Wasserbad erwärmt, so giebt sie eine in Wasser fast unlösliche, in kochendem Weingeist schwer lösliche, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte Base $C_8H_7N_3O$, welche als *Benzkreatinin* bezeichnet wird :

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + NH_3 = C_8H_7N_3O + C_2H_6O.$$

Das *salpeters. Salz* bildet weifse, schmale, in Wasser und

(1) Diese dem Azodioxindol (Jahresber. f. 1866, 640) isomere Verbindung läfst sich auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Anthranilsäure darstellen.

in Weingeist fast unlösliche Blättchen. Ihr *Platindoppelsalz* $2(C_8H_7N_3O . HCl) + PtCl_4$ krystallisirt in dicken gelben Nadeln.

Amidosäuren.

Amidosäuren reagiren, nach P. Griefs (1), sehr leicht auf den *Harnstoff* beim Schmelzen mit demselben und es entstehen dabei (für die aromatischen Derivate fast in theoretischer Menge) neue Säuren, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel x Harnstoff + Amidosäure — x NH_3 (wo x gleich der Zahl der Amidogruppen in der betreffenden Amidosäure sein soll) ausgedrückt werden kann.

Zuerst wurde die Reaction mit verschiedenen aromatischen Amidosäuren ausgeführt. *Amidobenzoësäure* liefert, mit Harnstoff geschmolzen, die schon bekannte (2) Oxybenzuraminsäure $C_8H_8N_2O_3$:

$$\underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_7H_7NO_2} + \underset{\text{Harnstoff}}{COH_4N_2} = C_8H_8N_2O_3 + NH_3.$$

Diamidobenzoësäure giebt auf dem nämlichen Wege eine neue Säure $C_9H_{10}N_4O_4$, welche in Wasser und Alkohol nur sehr schwer löslich ist, und deren Barytsalz bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $C_9H_8BaN_4O_4$ besitzt.

Von anderen aromatischen Amidosäuren wurden ferner Amidosalicylsäure, Amidohippursäure und Pikraminsäure derselben Reaction unterzogen, die neu entstehenden Säuren jedoch vorläufig nur in Beziehung auf ihre Löslichkeit in Wasser und Krystallisation untersucht.

Läfst man in derselben Weise die fetten Amidosäuren auf Harnstoff einwirken, so werden, wie Griefs sich überzeugt hat, den obigen ganz analoge Säuren gebildet.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 47 und 106; Zeitschr. Chem. 1869, 312; Bull. soc. chim. [2] XII, 263, 294; Chem. Centr. 1869, 874. — (2) Griefs, Jahresber. f. 1866, 351; Menschutkin, Jahresber. f. 1868, 708.

So erhielt Er aus *Glycocoll* und Harnstoff eine Säure $C_3H_6N_2O_2$ (Hydantoïnsäure) (1).

Oxybenzuraminsäure.

P. Griefs (2) macht weitere Mittheilungen über die *Uramidobenzoësäure* (Oxybenzuraminsäure von Menschutkin (3), welche Er jetzt durch Zusammenschmelzen von Amidobenzoësure mit Harnstoff darstellt (vgl. S. 653). Die entwässerte Säure löst sich leicht in kalter sehr starker Salpetersäure und scheidet hierauf beim Eingiefsen in Wasser *Dinitrouramidobenzoësäure* $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$ in gelblich-weifsen Krystallen ab. In Weingeist und besonders in Aether ist sie schon in der Kälte leicht löslich. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Silbersalzen einen hellgelben amorphen Niederschlag $C_8H_4(NO_2)_2Ag_2N_2O_3$. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Säure unter Kohlensäureentwickelung und liefert zwei *isomere Säuren* $C_7H_6N_2O_4$. Die *eine*, in Wasser schwer lösliche Säure krystallisirt aus kochendem Weingeist, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in gelbrothen glänzenden schmalen Blättchen. Sie sublimirt bei gelindem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in höherer Temperatur schmilzt sie und zersetzt sich später. Ihr *Barytsalz* $C_7H_5BaN_2O_4 + H_2O$ krystallisirt in grofsen gelbrothen Säulen, ist schwer in heifsem, noch weniger in kaltem Wasser löslich. Es verliert erst gegen 190° das Wasser.

Die zweite in Wasser leicht lösliche *β-Säure* $C_7H_6N_2O_4$ bildet dicke gelbe Nadeln oder Säulen, welche in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. In Alkohol und in Aether ist sie schon in der Kälte leicht löslich. Sie schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich hernach unter Verpuffung. Ihr *Barytsalz* $C_7H_5BaN_2O_4 + 3^1/_2 H_2O$

(1) Vgl. Heintz, Jahresber. f. 1865, 359. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 434; Chem. Centr. 1869, 867; Zeitschr. Chem. 1869, 699; Bull. soc. chim. [2] XIII, 248. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 708 und diesen Bericht S. 655.

bildet schon in der Kälte in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Oxybenzuraminsäure.

Durch Zinn und Salzsäure werden beide Säuren in *Amidosäuren* $C_7H_8N_2O_2$ verwandelt. Erstere liefert eine in undeutlichen schwach gelblichen Blättchen krystallisirte Amidosäure; letztere dagegen krystallisirt in langen Nadeln. Sie sind beide in heifsem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem und färben sich an der Luft rasch röthlich. Eine dritte ihnen isomere Säure ist die *Diamidobenzoësäure.*

Die salzs. Verbindungen der beiden Amidosäuren geben mit salpetrigs. Kali sofort krystallinische Diazosäuren. Die aus α-Säure dargestellte *α-Diazosäure* $C_7H_5N_3O_2$ (bei 100° getrocknet) krystallisirt in kurzen weifsen Nadeln, die schwer in heifsem und nur spurweise in kaltem Wasser sich lösen. Sie schmilzt beim Erhitzen, ein Theil sublimirt, der Rest zersetzt sich. Die aus β-Säure dargestellte *Diazosäure* bildet haarfeine lange seideglänzende Nadeln, die etwas leichter in kochendem Wasser löslich sind, als die andere ihr isomere Säure. Sie sind beide starke Säuren, welche mit 1 Aeq. Metall gut krystallisirende Salze liefern. Rauchende Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf sie. Sie sind isomer mit den früher (1) beschriebenen Verbindungen : Diazobenzoësäureimid, Diazodracylsäureimid und Diazosalylsäureimid.

N. Menschutkin (2) theilte die Resultate Seiner Untersuchungen über *Oxybenzuraminsäure* (3) in einer ausführlichen Abhandlung mit. Am Besten erhält man die Säure, indem eine *kalte* Lösung von salpeters. Amidobenzoësäure zu der Lösung einer äquivalenten Menge von cyans. Kali gesetzt wird, wobei fast augenblicklich die Abscheidung von Oxybenzuraminsäure erfolgt. Von den

(1) Jahresber. f. 1867, 412. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 83; theilweise Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 33; Zeitschr. Chem. 1869, 52; Chem. Centr. 1869, 872; Bull. soc. chim. [2] XII, 295. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 708.

Oxybenzuraminsäure.

schon früher beschriebenen Salzen erwähnen wir noch, dafs das *Kalksalz* auf 1 At. Metall 4 Mol. bei 100⁰ entweichendes Krystallwasser enthält. Das *Bleisalz* enthält 2 Mol. Wasser und schmilzt beim Kochen mit Wasser, während ein Theil sich löst.

Durch Erhitzen der Oxybenzuraminsäure auf 200⁰ erleidet sie einen Gewichtsverlust von etwa 25 pC., wobei neben Wasser etwas Ammoniak und ein krystallinisches Sublimat auftreten. Der in Wasser und in Weingeist völlig unlösliche Rückstand wird von Ammoniak gröfstentheils aufgenommen, worauf durch Salzsäure alle organische Substanz in Gestalt eines voluminösen amorphen Niederschlags gefällt wird. Die Analysen dieses Körpers, sowie die der unlöslichen Baryt- und Silberverbindung desselben gaben keine entscheidenden Resultate; Menschutkin hält die Formel $C_8H_6N_2O_2$, welche sich durch Mindergehalt von 1 Mol. Wasser von der Formel der Säure unterscheidet, für wahrscheinlich und bezeichnet ihn daher als *Oxybenzoylharnstoff*. Durch anhaltendes Kochen seiner Lösung in starker Kalilauge wird er unter Ammoniakentwickelung zersetzt und auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure erhält man hierauf salzs. *Amidobenzoësäure*. Dieselbe Säure wurde auch direct aus Oxybenzuraminsäure nach dem Kochen mit Kalilauge erhalten.

Beim Zusammengiefsen der kalten Lösungen von salzs. Amidobenzamid und cyans. Kali scheiden sich krystallinische Schuppen von *Oxybenzuramid* $C_8H_9N_3O_2$ aus. Es ist in Wasser sowohl als in Weingeist in der Kälte schwer löslich, weit besser in der Kochhitze und scheidet sich beim Erkalten in breiten Tafeln oder Schüppchen aus, die trocken silberglänzend sind. Es verändert sich bei 150⁰ nicht. Durch Salzsäuregas wird es bei 130⁰ theilweise zersetzt. Beim Kochen mit Salzsäure geht es in Oxybenzuraminsäure über; dieselbe Verwandlung bewirkt kochendes Barytwasser unter Ammoniakentwickelung. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erhält man unmittelbar Amidobenzoësäure.

Anisuraminsäure.

Durch Vermischen der kalten Lösungen von salzs. Anisaminsäure und cyans. Kali erhielt Menschutkin *Anisuraminsäure* $G_9H_{10}N_2O_4$ in Gestalt eines weifsen amorphen Niederschlags. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von kochendem Wasser braucht sie etwa 2000 Th. zur Lösung, und scheidet sich daraus in zarten weifsen Nadeln ab. Das *Kalksalz* $(G_9H_9N_2O_4)_2Ca + 7 H_2O$ fällt beim Vermischen der kochenden ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium bald in weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Menschutkin theilt ferner noch mit, dafs Er durch Erhitzen von *Hydantoïnsäure* mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° dieselbe in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt habe :

$$GO\begin{cases}NH.GH_2.GO.OH\\NH_2\end{cases} + H_2O = NH_2.GH_2.GO.OH + GO_2 + NH_3.$$

In Betreff der hieran geknüpften theoretischen Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Basen aus Orthoameisensäure.

In derselben Weise, wie Hofmann (1) aus *Orthokohlensäureäther* $G(OG_2H_5)_4$ durch die Einwirkung von Ammoniak das *Guanidin* $G(NH)(NH_2)_2 = G(NH_2)_4 - NH_3$ erhielt, suchte H. Wichelhaus (2) aus dem *Orthoameisensäureäther* die Verbindung $GH(NH)(NH_2)$, isomer mit cyanwasserstoffs. Ammoniak, darzustellen. Es gelang Ihm auch, durch Erhitzen von wasserfreiem alkoholischem Ammoniak mit diesem Aether in zugeschmolzenen Röhren eine Base zu erhalten, die ein gut krystallisirendes, nicht analysirtes Platindoppelsalz liefert. Bei Anwendung von trockenem Anilin statt des Ammoniaks fand sich die Röhre nach dem Erhitzen mit bräunlich gefärbten Krystallen durchsetzt, die durch zweckmäfsige Reinigung zu silberglänzenden Blättchen wurden, von der Zusammensetzung

(1) Jahresber. f. 1866, 419. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 116; Zeitschr. Chem. 1869, 284; Bull. soc. chim. [2] XII, 291.

$C_{13}H_{12}N_2$. Es entsteht hier dieselbe Base, die Hofmann aus Chloroform und Anilin, sowie aus Anilin und Phenylformamid mit Phosphorchlorür erhalten hat (1). Das Wasser ist bei diesen Versuchen sorgfältig auszuschliefsen. Bei Anwendung wässerigen Ammoniaks bildete sich *ameisens. Ammoniak,* und wurde an dessen Stelle wässeriges Aethylamin genommen, ameisens. Aethylamin.

Neurin. O. Liebreich (2) giebt an, dafs das reine *Protagon* (3) beim Kochen mit Barytwasser nur langsam zersetzt werde und dabei zunächst die von Ihm als *Neurin* bezeichnete Base $C_5H_{13}NO$ liefere, welche mit der von A. W. Hofmann (4) synthetisch dargestellten *Vinylbase* $N(CH_3)_3C_2H_3 . OH$ identisch sei. Ihr Platindoppelsalz krystallisire in fünfseitigen übereinander geschobenen Tafeln, die sich bald trüben und beim Wiederauflösen in Wasser unter Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes das Platinsalz der *Oxäthylbase* $N(CH_3)_3(C_2H_5O) . OH$ geben, welche mit dem *Sinkalin* von v. Babo (5) und dem *Cholin* von Strecker (6) identisch sei. Bei der Behandlung alkoholischer oder ätherischer Gehirnlösungen mit Barytwasser, in denen das Protagon schon theilweise zersetzt sei, werde direct die Oxäthylbase erhalten. Hieraus erkläre es sich, weshalb Baeyer (7) ein Gemenge der beiden Basen untersucht habe.

Oxyneurin. Bei gemäfsigter Oxydation dieser von Liebreich als Bilineurin (Cholin) bezeichneten Base erhielt Er die Chlorverbindung $N(CH_3)_3(CH_2 . CO . OH)Cl$ in grofsen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. Dieselbe Verbindung wurde durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin direct erhalten :

(1) Jahresber. f. 1858, 354; f. 1865, 417. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 12, 167; Zeitschr. Chem. 1869, 319, 377; Chem. Centr. 1869, 822; Bull. soc. chim. [2] XII, 292, 354. — (3) Jahresber. f. 1865, 647. — (4) Jahresber. f. 1858, 339. — (5) Jahresber. f. 1852, 666. — (6) Jahresber. f. 1861, 797. — (7) Jahresber. f. 1866, 417.

$C_2H_3ClO_2 + (CH_3)_3N = N(CH_3)_3(CH_2.CO_2H)Cl.$ Oxyneurin.

Die Base selbst wird aus der weingeistigen Lösung in wohlausgebildeten hygroscopischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_5H_{11}NO_2$ erhalten. Sie giebt mit Chlorzink eine in mikroscopischen Krystallen sich abscheidende Verbindung $(C_5H_{11}NO_2)_2 + ZnCl_2$.

Die hier beschriebene, von Liebreich als Oxyneurin bezeichnete Base entspricht durchaus der von Hofmann (1) aus Monochloressigäther und Triäthylamin und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd erhaltenen Base $C_8H_{17}NO_2$. Ihre Constitution ergiebt sich aus ihren Bildungsweisen :



Dieselbe Base wurde von C. Scheibler (2) aus dem Saft der Zuckerrüben (Beta vulgaris) gewonnen und als *Betaïn* bezeichnete. Der Saft der Rüben oder die Melasse der Rübenzuckerfabriken wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit Phosphorwolframsäure versetzt. Letztere Lösung wurde durch Auflösen von sog. zweifach-wolframs. Natron in Phosphorsäure, Zusatz von Salzsäure und Filtration erhalten. Nachdem beim Stehen das Betaïn vollständig ausgefällt ist, spült man den Niederschlag mit Wasser ab und behandelt ihn mit Kalkmilch, wodurch das Betaïn in Lösung übergeht. Aus Alkohol scheidet es sich in grofsen glänzenden Krystallen $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$ ab, die an der Luft zerfliefsen und bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren. In Wasser ist es ungemein löslich; die bei 25° gesättigte Lösung enthält 61,8 pC. wasserfreies Betaïn. Es reagirt nicht alkalisch, ist geruchlos, schmeckt süfslich

Betaïn.

(1) Jahresber. f. 1862, 333. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 292; Zeitschr. Chem. 1869, 539; Chem. Centr. 1870, 196; Bull. soc. chim. [2] XII, 482.

Betaïn. kühlend. Das *salzs.* Salz $C_5H_{11}NO_2.HCl$, sowie das schwefels. Salz sind luftbeständig und krystallisiren gut; das salpeters. Salz wird in zerfliefslichen Nadeln erhalten. Das *Golddoppelsalz* $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$ krystallisirt in schönen dünnen Nadeln oder Blättchen, die in heifsem Wasser leicht, wenig in kaltem Wasser löslich sind. Die Chloride des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks geben gut krystallisirende Doppelsalze. Von Chromsäure wird es nicht angegriffen, eben so wenig von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 210⁰. Beim Kochen mit Kalihydrat in concentrirter Lösung entwickelt es Trimethylamin; in der Lauge bleiben mehrere *Basen*, von denen *eine* mit Goldchlorid ein schwer lösliches krystallisirtes Golddoppelsalz $C_8H_{17}NO_5.HCl + AuCl_3$ giebt. Für die Entstehung dieser Base wird folgende Gleichung angegeben:

$$3\,C_5H_{11}NO_2 + H_2O = C_8H_{17}NO_5 + 2\,C_3H_9N + CO_2.$$

Homologes des Cholins. Eine dem *Cholin* homologe Base $\left.\begin{matrix}C_2H_4OH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N.OH$ erhielt Ad. Wurtz (1) durch Vereinigung von Triäthylamin und salzs. Aethylenoxyd. Man erhitzt das Gemenge im Wasserbade und erhält beim Abkühlen das *Triäthyloxäthylammoniumchlorid* als farblose Salzmasse:

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_2H_4.OH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N.Cl.$$

Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in schönen gestreiften Prismen. Mit Platinchlorid bildet es ein sehr gut krystallisirendes Doppelsalz:

$$\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4.OH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N.Cl\right]_2.PtCl_4.$$

Das Golddoppelsalz

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4.OH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N.Cl.AuCl_3$$

(1) Compt. rend. LXVIII, 1484, 1504; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 81, 124, 428; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 88; Chem. Centr. 1869, 817; Zeitschr. Chem. 1869, 481; Bull. soc. chim. [2] XII, 187.

ist weniger löslich, als das vorige, und scheidet sich aus siedendem Wasser in Form prächtiger goldgelber Blättchen aus.

Oxamylammoniumbase.

Das dem *Cholin* isomere *Oxamylammoniumoxydhydrat*, d. h. dessen Chlorid, bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzs. Amylenoxyd, doch stets neben der entsprechenden, durch Wasserentziehung entstehenden Valerylbase. Salzs. Amylenoxyd wurde im Wasserbade mit überschüssigem Ammoniak erhitzt, die erhaltene dicke Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgezogen, da sich etwas Salmiak abgeschieden hatte, starke Platinchloridlösung zugegeben und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es liefs zuerst Krystallkrusten des Platindoppelsalzes der Valerylbase absitzen. Sie wurden durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und bildeten dunkelorangefarbene, ziemlich grofse Krystalle $(\mathrm{C_5H_9 . NH_2 . HCl})_2 . \mathrm{PtCl_4}$, löslich in Wasser und Alkohol. Das Valerylammoniumplatinchlorid ist dem Vinyltrimethylammoniumplatinchlorid isomer. — Zuletzt scheidet sich das Oxamylammoniumplatinchlorid aus. Durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, bildet es orangerothe, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Krystalle :

$$\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_{10} . OH} \\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{N . Cl}\right]_2 . \mathrm{PtCl_4}.$$

Setzt man zu der syrupartigen Masse von Chlorhydraten, die diese Platinsalze liefert, sehr concentrirte überschüssige Kalilauge, so scheidet sich eine dicke ölige Flüssigkeit ab. Unterwirft man das Ganze der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen eine Base über, die sich von der alkalischen Flüssigkeit beim Sättigen mit Kalilauge trennt. Diese Base hat die Zusammensetzung $(\mathrm{C_5H_{10} . OH}) . \mathrm{NH_2}$, ist eine farblose, dicke, stark alkalische Flüssigkeit, löslich in Wasser, von ammoniakalischem Geruch, siedet gegen 160°. Sie bildet ein krystallisirtes Platindoppelsalz $(\mathrm{C_5H_{13}NO . HCl})_2 . \mathrm{PtCl_4}$. — Der nicht übergehende Theil erstarrt beim Erkalten zu einer festen krystallinischen

Masse. Sie löst sich in Aether und die Lösung hinterläfst beim Verdunsten einen dicken Rückstand, aus dem jedoch kein bestimmtes Platinsalz erhalten werden konnte.

Anilin und salzs. Aethylenoxyd.

Erhitzt man im Wasserbad ein Gemenge von Anilin und salzs. Aethylenoxyd, so erhält man eine dicke gefärbte Flüssigkeit, die in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt einen orangegelben krystallinischen Niederschlag liefert. Dieses Salz ist wenig beständig und schwärzt sich rasch. — Erhitzt man ein Gemenge von Anilin mit überschüssigem salzs. Aethylenoxyd auf 195 bis 210°, so erhält man nach dem Erkalten eine braune Flüssigkeit. Man fällt die wässerige Lösung mit Platinchlorid, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und fällt von Neuem mit Platinchlorid. Die Niederschläge haben keine constante Zusammensetzung (23,65 bis 26,66 pC. Platin) und scheinen ein Gemenge verschiedener Salze zu sein. Ein Niederschlag hatte so ziemlich die Zusammensetzung $(C_{12}H_{18}O_2N \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$, entsprach also der Verbindung :

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ 2\,(C_2H_4OH) \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N \cdot Cl.$$

Erhitzt man ein Gemenge von Toluidin (1 Mol.) und salzs. Aethylenoxyd (3 Mol.) auf 220 bis 225°, so erhält man eine dicke, braune bis schwarze Flüssigkeit. Wasser löst sie nicht vollständig und scheidet einen flockigen Körper oder auch eine harzige Masse ab. Schüttelt man das Ganze mit Aether, so löst dieser *Vinyltoluidin* $C_7H_7 \cdot NHC_2H_3$, wovon ein Theil sich zuweilen pulverig abscheidet. Man kann dieses Pulver in Aether oder besser in Benzol lösen. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten die Base in gefärbten Krystallen, die man abprefst, mit etwas Aether wäscht und aus Benzol umkrystallisirt. Die Krystalle sind farblos, prismatisch; sie schmelzen bei 189 bis 191° und werden bei 183 wieder fest. Sie sind völlig unlöslich in Wasser, unverändert löslich in mäfsig concentrirter Schwefel- oder Salzsäure, aus denen durch Wasser die Base

Toluidin und salzs. Aethylenoxyd.

wieder ausgefällt wird. Die ätherische Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz $(C_7H_7 . NHC_2H_3 . HCl)_2 . PtCl_4$ als gelben Niederschlag. Das *Vinyltoluidin* bildet sich auch beim Erhitzen von Toluidin mit seinem Gewichte von Aethylenbromid auf 195 bis 205°.

Die gefärbte wässerige Mutterlauge, aus der mit Aether das Vinyltoluidin ausgezogen wurde, enthält die Hydrochlorate zweier anderer Basen, des Divinyltoluenylamins und Vinyloxäthyltoluenylamins:

$$C_7H_5N(C_2H_3)_2 . HCl \quad \text{und} \quad C_7H_5N(C_2H_4OH)C_2H_3 . HCl$$

in wechselndem Verhältnifs. Man trennt durch fractionirte Fällungen mit Platinchlorid, wobei das Platindoppelsalz der Divinylbase sich zuerst abscheidet.

Das Platindoppelsalz der sauerstoffhaltigen Base wird durch mehrmalige Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Wiederausfällen schön gelb erhalten, und hierauf durch Vertheilen in Wasser und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff die gelbe, grün fluorescirende Lösung des Hydrochlorats dargestellt. Die Lösung erstarrt im Vacuum zu einer krystallinischen Masse, die durch Auflösen in Alkohol und Ueberschichten der concentrirten Lösung mit Aether in braungelbe Wärzchen $C_{11}H_{13}NO . HCl$ übergeführt wird. Sie sind sehr löslich in Wasser; die Lösung ist braungelb und besitzt starkes Färbevermögen, verdünnter wird sie gelb, sehr verdünnt bietet sie schöne grüne Reflexe. Mit Ammoniak behandelt, trübt sich die Lösung und scheidet Tröpfchen einer grünen öligen Flüssigkeit aus, die sich bei tagelanger Berührung mit der Luft blau färbt. Läfst man Bromdampf in eine Lösung des Hydrochlorats fallen, so scheiden sich rothe, zu einer gelben unlöslichen Masse erstarrende Tröpfchen aus, die sehr bromreich sind. Auch absorbirt die Flüssigkeit ziemlich viel Brom ohne die Neutralität zu verlieren. Setzt man das salzs. Salz einer mit Bromdämpfen gesättigten Atmosphäre aus, so bildet sich ebenfalls eine rothe, krystallinisch und gelb erstarrende

Toluidin und salze. Aethylenoxyd.

Flüssigkeit. Es absorbirt etwas über 4 At. Brom, wovon es jedoch wieder einen Theil abgiebt. Mit jodhaltigem Jodkalium giebt es eine braune Fällung. Mit Platinchlorid bildet sich selbst in verdünnter Lösung ein reingelber Niederschlag des Platinsalzes $(C_{11}H_{13}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, das unter dem Mikroscop in Form von Krystallanhäufungen mit kurzen Nadeln an den Rändern erscheint. Durch Behandlung mit überschüssigem Jodwasserstoff wurde das Hydrochlorat in das Hydrojodat $C_{11}H_{13}NO . HJ$ übergeführt. Es ist schwieriger löslich und bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser goldgelbe Flitter, deren Lösung nicht fluorescirt. Mit salpeters. Silberoxyd erhält man daraus ein lösliches, stark fluorescirendes Nitrat.

Das Platindoppelsalz der Divinylbase, das viel fahler aussieht, als das der vorigen Base, giebt beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung. Das Hydrochlorat $C_7H_5N(C_2H_3)_2 . HCl$ enthält 1 Mol. Wasser, das es bei 100° verliert, und scheidet sich aus absolutem Alkohol in farblosen oder schwach gelb gefärbten krystallinischen Krusten aus. Ammoniak scheidet aus der wässerigen Lösung farblose Oeltropfen aus. Es nimmt in einer Bromatmosphäre beinahe 6 At. Brom auf und verwandelt sich in eine rothe Flüssigkeit, die über Kalk zur rubinrothen Krystallmasse erstarrt. Die wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag von mikroscopischen langen Nadeln. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser und scheidet sich in zarten Nadeln aus, die nach dem Trocknen fahlgelb sind und die Zusammensetzung $(C_{11}H_{12}NCl)_2 . PtCl_4$ besitzen.

Acetonin.

E. Mulder (1) giebt ein Verfahren zur Darstellung von *oxals. Acetonin* aus dem sulfocarbamins. Acetonin, welches letztere am Leichtesten rein zu bekommen ist (2). Man verwandelt zunächst mit Hülfe von Quecksilberchlorid

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 340. — (2) Jahresber. f. 1867, 398.

(und darauf Schwefelwasserstoff) das sulfocarbamins. Acetonin in salzs. Salz und bringt dann dieses mit überschüssigem oxals. Silber oder auch oxals. Blei zusammen; aus den kochenden absolut-alkoholischen Auszügen setzt sich oxals. Acetonin als schöne silberglänzende krystallinische Masse ab, von der schon früher gefundenen Zusammensetzung $C_2O_2 . C_9H_{20}N_2O_2 + 2H_2O$. Versucht man, durch directe Einwirkung von Oxalsäure auf sulfocarbamins. Acetonin, das oxals. Salz darzustellen, so wird dabei das Acetonin vollkommen zersetzt.

Trimethylglycerammonium.

V. Meyer (1) erhielt durch Einwirkung von Trimethylamin auf Glycerinmonochlorhydrin das salzs. Salz des *Trimethylglycerammoniums* :

$$N(CH_3)_3 + C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\ Cl\end{cases} = N\begin{cases}(CH_3)_3\\ C_3H_5(OH)_2\\ Cl\end{cases}.$$

Monochlorhydrin wurde mit Trimethylamin, welches durch Kälte verflüssigt war, in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad erhitzt und dabei weiſse Nadeln erhalten, die in Wasser gelöst und mit Goldchlorid versetzt wurden. Es bildete sich hauptsächlich das krystallinische Trimethylglycerammonium-Goldchlorid $N(CH_3)_3C_3H_5(OH)_2Cl . AuCl_3$, das durch seine gröſsere Löslichkeit in Wasser von einem gleichzeitig gebildeten amorphen Goldsalze getrennt wurde. Es bildet kleine, orangefarbene, stark glänzende Krystalle, die auch in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. In reinem Zustande schmilzt es bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oele; kleine Verunreinigungen bewirken, daſs es schon in siedendem Wasser schmilzt. Das Trimethylglycerammoniumchlorid selbst bildet weiſse, in Wasser sehr lösliche Nadeln, die bei andauerndem Kochen mit Barytwasser allmälig unter Bildung von Trimethylamin zersetzt werden.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 186; Chem. Centr. 1869, 823.

Propylamin.

R. D. Silva (1) stellte *Propylamin* dar durch Ueberführung von Propyljodid (von Js. Pierre, Siedepunkt 101 bis 102°) in Propylcyanat und Cyanurat (2) mittelst cyans. Silberoxyds und Zersetzung dieser Aether mittelst Kalihydrat. Das erhaltene Propylamin wurde in das Hydrochlorat verwandelt und dieses Salz in trockenem Zustande mit wasserfreiem Baryt zersetzt. Das so erhaltene Propylamin $CH_3CH_2CH_2 . NH_2$ ist eine stark ammoniakalisch riechende, sehr alkalische brennbare Flüssigkeit, färbt Kupferoxydlösungen blau, fällt die Thonerde und löst den Niederschlag wieder auf, fällt Magnesia-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalze. Es siedet zwischen 49 und 50° (761 MM. Bar.); die Dampfdichte wurde 2,01 (statt 2,04) gefunden, das spec. Gewicht = 0,7283 bei 0° und = 0,7134 bei 21°. Es liefert ein Platindoppelsalz $(C_3H_7NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, das in orangefarbigen klinorhombischen Prismen krystallisirt. Es ist wohl mit dem Propylamin von Mendius (3) identisch, mit dem von Gautier (4) nur isomer.

Anilin.

H. Hübner und J. Alsberg (5) berichten über die Ueberführung von Brombenzol in Anilin. Durch Nitrirung erhielten Sie aus dem Brombenzol das in Nadeln krystallisirende, bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol [Couper (6)] neben einem zweiten Bromnitrobenzol, das aus der Mutterlauge in sehr langen, bei 36 bis 39° schmelzenden Nadeln krystallisirte und beim Amidiren zwei Bromamidoverbindungen lieferte. — Das erste Bromnitrobenzol

(1) Compt. rend. LXIX, 473; Chem. Centr. 1869, 890; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 559; J. pr. Chem. CVII, 506; Zeitschr. Chem. 1869, 638. — (2) Das Propylcyanat konnte nicht ganz frei von Jod erhalten werden, doch zeigte der zwischen 90 und 92° übergehende Theil annähernd die theoretische Zusammensetzung. — (3) Jahresber. f. 1862, 325. — (4) Jahresber. f. 1868, 649. — (5) Zeitschr. Chem. 1869, 552; Chem. Centr. 1870, 469; Bull. soc. chim. [2] XIII, 245. — (6) Jahresber. f. 1857, 450.

gab, mit Zinn und Salzsäure behandelt, die in schönen Octaëdern krystallisirende, bei 63 bis 64°,5 schmelzende Amidoverbindung $C_6H_4BrNH_2$. Diese tauschte, in alkoholischer Lösung anhaltend mit Natrium behandelt, nur sehr unvollkommen das Brom gegen Wasserstoff aus. Es liefs sich nur wenig einer ungefähr beim Siedepunkt des Anilins flüchtigen Base abscheiden, die mit Chloracetyl eine in schönen grofsen Tafeln krystallisirende, bei 115 bis 116° schmelzende Acetylverbindung lieferte. Reines Acetanilid schmilzt bei 106° (vgl. Merz und Weith, Acetanilid).

Bromanilin.

W. Otto (1) berichtet über einige Derivate des *Bromanilins.* Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Bromanilin (aus gebromtem Acetanilid) mit Schwefelkohlenstoff, so bildet sich *zweifach-gebromtes Sulfocarbanilid* $CSN_2H_2(C_6H_4Br)_2$. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Säulen, schmilzt bei 178° und erstarrt bei 154°. Ueber 200° beginnt es zu sublimiren. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Durch Behandeln desselben mit Quecksilberoxyd liefs sich das *Dibromdiphenylcarbamid* nicht erhalten, wohl aber bildet es sich beim Erhitzen von Bromanilin mit Harnstoff auf 150 bis 170°. Das Dibromdiphenylcarbamid $CON_2H_2(C_6H_4Br)_2$ krystallisirt in kleinen regelmäfsigen Prismen, die in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und selbst von siedendem Alkohol nur schwer gelöst werden. Auf 220 bis 225° erhitzt beginnt es ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren. Bei Zusatz von Brom zu einer alkoholischen Lösung von Sulfocarbanilid schied sich der Schwefel ab und es bildete sich *Dibromdiphenylcarbamid,* das in kleinen Nadeln krystallisirte, die bei 215° zu sublimiren beginnen. — Das *Tetrabromdiphenylcarbamid* $CON_2H_2(C_6H_3Br_2)_2$ erhält man durch Er-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 408; Zeitschr. Chem. 1869, 698; Bull. soc. chim. [2] XIII, 167.

hitzen von Brom und alkoholischer Lösung von Diphenylsulfocarbamid in zugeschmolzenem Rohre auf 100°. Es krystallisirt in weifsen seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, löst sich eben so schwer wie die Dibromverbindung, und sublimirt bei 230 bis 235°, ohne vorher zu schmelzen. — Das *Bromphenylsenföl* $ЄS . N . Є_6H_4Br$ erhält man durch Destillation von Dibromdiphenylsulfocarbamid mit Phosphorsäureanhydrid. Es krystallisirt in farblosen, sternförmig vereinigten Nadeln, die bei 60° schmelzen und bei 48° erstarren. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Diphenylamin.

De Laire und Girard (1) gelangten durch ihre Versuche zu folgenden Resultaten. Die Zunahme des Drucks begünstigt (2) nicht die Bildung von Diphenylamin (aus einer Mischung von Anilin und Anilinsalz); dagegen vermehrt sich mit steigender Temperatur die Ausbeute an Diphenylamin, wogegen eine gleichzeitige Zunahme des Drucks wieder eine gewisse Verminderung herbeiführen kann.

Benzonitrilamin.

Das *Benzonitrilamin* (Cyananilin) (3) verhält sich, nach der Mittheilung von P. Griefs (4), gegen salpetrige Säure ähnlich wie Bromanilin u. s. w.; in Gegenwart von viel Salpetersäure giebt es nämlich *Salpetersäure-Diazocyanbenzol* $Є_6H_3(ЄN)N_2, NΘ_3H$; explosible Nadeln oder Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Platinchlorid fällt aus der Lösung rothgelbe Nadeln. Goldchlorid scheidet ein bald in zarten Blättchen erstarrendes Oel aus. Mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff giebt es ein in undeutlichen gelbrothen Prismen krystallisirtes *Perbromid,* welches bei Behandlung mit wässerigem Ammoniak sich nach folgender Gleichung zersetzt :

(1) Compt. rend. LXVIII, 825. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 431. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 710. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 369; Zeitschr. Chem. 1869, 574; Bull. soc. chim. [2] XIII, 168.

Benzonitrilamin.

$$\underset{\text{Perbromid}}{C_6H_3(CN)N_2HBr_3} + 4\,NH_3 = \underset{\text{Diazocyanbenzolimid}}{C_6H_3(CN)N_2 . NH} + 3\,NH_4Br.$$

Dieses Imid ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Weingeist, woraus es in langen schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 57° und verpufft bei stärkerem Erhitzen.

Obiges Platinsalz liefert bei der Destillation mit trockener Soda *Chlorbenzonitril* (1) C_7H_4ClN in weifsen, bei 39° schmelzenden Nadeln. (Vgl. diesen Bericht S. 616.)

Die wässerige Lösung von salpeters. Diazocyanbenzol scheidet auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure *Jodbenzonitril* (Jodcyanbenzol) $C_6H_4(CN)J$ in weifsen, bei 41° schmelzenden Nadeln ab. Es riecht bittermandelölartig, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether.

Di- und Tribenzylamin.

Durch vorsichtige Destillation von Di- und Tribenzylamin erhielt L. Brunner (2) neben Ammoniakgas im *Destillate Toluol, Dibenzyl* (Schmelzpunkt 52°) und *Toluylen* (Schmelzpunkt 120°), sowie mehrere stickstoffhaltige krystallisirte Körper in geringer Menge. Aus dem *Rückstand* liefs sich *Lophin* (Schmelzpunkt 260 bis 270°) isoliren, aus dem weingeistigen, mit Salzsäure vermischten Auszug wurden derbe, concentrisch gruppirte Säulen (Schmelzpunkt 230°) von der Zusammensetzung $(C_7H_7)_4NCl$, und aus der Mutterlauge weiter warzenförmige, in Weingeist ziemlich leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $(C_7H_6)_3H_3N_3 . HCl$ erhalten.

Tribenzylamin.

W. Rohde (3) erhielt bei dem Erhitzen von salzs. *Tribenzylamin* auf 270 bis 290° im Destillat hauptsächlich Toluol, sowie etwas Benzylchlorid, im harzigen Rückstand wurde Lophin nachgewiesen. In analoger Weise verhalten sich das bromwasserstoffs. und jodwasserstoffs. Salz. Bei

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 275. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 133; Bull. soc. chim. [2] XIII, 65. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 366.

Tribenzylamin.

dem salpeters. Tribenzylamin fängt schon bei 140° die Zersetzung an und vollendet sich bei 240°. In dem Destillat sind aufser Wasser Toluol, Nitrotoluol und Bittermandelöl enthalten. Der ölige Rückstand besteht aus ziemlich reinem Bibenzylamin. Bei der Destillation einer concentrirten weingeistigen Lösung des Tribenzylamins mit $^1/_3$ Volum käuflicher roher Salpetersäure geht viel Bittermandelöl über und der Anfangs ölige Rückstand erstarrt nach einiger Zeit zu *Nitrosobibenzylamin* $(Є_7H_7)_2(NΘ)N$:

$$(Є_7H_7)_3N + NHΘ_3 = (Є_7H_7)_2(NΘ)N + Є_7H_6Θ + H_2Θ.$$

Dieselbe Verbindung läfst sich auch durch Erhitzen von salpeters. Bibenzylamin darstellen, doch verläuft die Reaction hierbei stürmisch. Das Nitrosobibenzylamin krystallisirt in quadratischen Tafeln, die meistens etwas gelblich gefärbt sind. Es schmilzt bei 52°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether. Es geht mit Säuren keine Verbindungen ein und bleibt beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge selbst bei 140° unverändert. Es geht wieder in Bibenzylamin über durch Wasserstoff im status nascendi, durch Erhitzen in trockener Salzsäure oder auch in weingeistiger oder ätherischer Lösung. Durch Brom wird es in Gemenge von einfach- und zweifach-gebromtem Bibenzylamin verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure ist in der Wärme ohne Einwirkung, concentrirte entwickelt beim Erhitzen rothe Dämpfe, dann tritt ein Geruch nach Bittermandelöl auf.

Gechlorte Benzylamine.

Durch Erhitzen von *Monochlorbenzylchlorid* mit weingeistigem Ammoniak in verschlossenen Gefäfsen im Wasserbad erhielt E. Berlin (1), neben Salmiak, ein Gemenge von gechlorten Benzylaminen. Nachdem Ammoniak und Weingeist durch Destillation entfernt waren, wurde der ölige Rückstand mit Weingeist und Salzsäure vermischt,

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 137; Bull. soc. chim. [2] XIII, 67.

Gechlorte Benzylamine.

wodurch zunächst *salzs. gechlortes Bibenzylamin* $(C_7H_6Cl)_2NH.HCl$, aus dessen Mutterlauge aber *salzs. gechlortes Tribenzylamin* $(C_7H_6Cl)_3N.HCl + 2H_2O$ in grofsen wasserhellen Rhomboëdern anschofs. Es schmilzt bei 170 bis 175°, ist in Wasser nicht löslich, ziemlich leicht in Weingeist. Das Krystallwasser verliert es über Schwefelsäure; bei 100° wird es allmälig zersetzt. Die freie Base bildet rhombische, bei 88 bis 89° schmelzende Prismen. Bei der Destillation mit Wasser und Brom zerlegt sie sich nach der Gleichung:

$$(C_7H_6Cl)_3N + H_2O + Br_2 = \underset{\text{Bromwasserstoffs. gechlortes Bibenzylamin}}{(C_7H_6Cl)_2NH.HBr} + \underset{\text{Gechlortes Bittermandelöl}}{C_7H_5ClO} + HBr.$$

Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende gechlorte Bittermandelöl ist eine farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Schleimhäute heftig angreifen; sie siedet bei 210 bis 220°. Mit saurem schwefligs. Natron bildet es perlmutterglänzende Krystallblättchen. An der Luft geht es rasch in bei 236° schmelzende Chlordracylsäure über.

Das *gechlorte Bibenzylamin* $(C_7H_6Cl)_2NH$ wurde in vier verschiedenen Modificationen erhalten, welche sämmtlich schwach gelblich gefärbte, in Wasser nicht lösliche, in Weingeist und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten sind. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die *Schmelzpunkte* ihrer Salze:

Gechlortes Benzylamin und	α-Modif.	β-Modif.	γ-Modif.	δ-Modif.
Chlorwasserstoffsäure	288-289°	225-228°	218-220°	221-222°
Bromwasserstoffsäure	283-290°	224°	210-212°	198-199°
Jodwasserstoffsäure	—	215°	187°	216-218°
Salpetersäure	—	204-205°	193°	177-179°

Gechlorte Benzylamine.

Die Salze sind sämmtlich farblose Nadeln oder Blättchen, in Wasser und Weingeist mehr oder weniger löslich.

Das *gechlorte Benzylamin* $C_7H_6Cl . NH_2$ wurde nach der Behandlung des Gemenges der Basen mit Brom und Wasser und dem Auskrystallisiren des bromwasserstoffs. Bibenzylamins aus der Mutterlauge durch Kalihydrat abgeschieden und durch Destillation für sich erhalten. Es ist eine in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Ihr salzs. Salz bildet kleine weifse, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Nadeln, die bei 197° schmelzen. Platinchlorid giebt damit einen gelben, in mikroscopischen rhombischen Blättchen krystallisirten Niederschlag $2(C_7H_6ClNH_2 . HCl) + PtCl_4$.

Diazophenol.

R. Schmitt und L. Glutz (1) haben aus *Ortho-* und *Metadiazophenol* (2) durch Kochen mit einer Lösung von schwefligs. Natron Verbindungen dargestellt, welche gerade die Elemente beider Körper vereinigt enthalten. Besser als das Natronsalz krystallisiren die Kalisalze, welche auf Zusatz von Chlorkalium aus der Lösung sich abscheiden. Aus dem *Metadiazophenol* erhält man kleine goldgelbe Schüppchen $C_6H_4(OH)N_2SO_3K + H_2O$; das *Orthodiazophenol* liefert hellgelb gefärbte Nadeln, ohne Krystallwasser. Diazosalicylsäure und Diazotoluol zeigen ein analoges Verhalten, eben so *Dichlorazophenol*. Letzteres läfst sich leicht aus phenolsulfos. Natron (welche Modification ?) durch Auflösen in mit 4 Vol. Wasser verdünnter Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. bei 40 bis 50° darstellen, wobei das Natronsalz der Nitrophenolsulfosäure erhalten wird. Chlorgas scheidet beim Einleiten in die wässerige Lösung des Salzes Schwefelsäure ab und es entsteht Nitrodichlorphenol (3). Es wird sehr leicht durch Zinn und Salzsäure

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 51; Zeitschr. Chem. 1869, 266; Chem. Centr. 1869, 211; Bull. soc. chim. [2] XII, 299. — (2) Jahresber. f. 1868, 741. — (3) Jahresber. f. 1868, 457.

reducirt und concentrirte Salzsäure scheidet dann salzs. Amidodichlorphenol ab. In wässeriger sowohl, als in alkoholischer Lösung verwandelt sich dieses Salz durch Behandlung mit salpetriger Säure in ein gelbbraunes Pulver der *Diazoverbindung* $G_6H_2Cl_2\Theta N_2$, welches sich aus Weingeist umkrystallisiren läfst.

Azoxybenzol.

Nach der Mittheilung von G. A. Schmidt (1) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf *Mononitroazoxybenzol*, neben Amidoazobenzol, noch das schwerlösliche *Amidoazoxybenzol*. 1 Th. Nitroazoxybenzol wird mit 10 Th. starkem Weingeist gekocht und allmälig eine concentrirte Lösung von Schwefelammonium zugesetzt, bis Alles gelöst ist. Nachdem der Weingeist gröfstentheils abdestillirt ist, scheidet Wasser ein Gemenge von Amidoazobenzol und Amidoazoxybenzol ab, welche als salzs. Salze durch verdünnten Weingeist sich trennen lassen. Das salzs. Amidoazobenzol ist darin schwer löslich, das salzs. Amidoazoxybenzol löst sich viel leichter. Ersteres wird nach der Behandlung mit verdünntem Weingeist aus verdünnter wässeriger Salzsäure umkrystallisirt und in violettblauen metallisch glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Das durch Ammoniak daraus abgeschiedene *Amidoazobenzol* $G_{12}H_{11}N_3$ zeigte die Zusammensetzung und Eigenschaften des von Martius und Griefs (2) untersuchten *Amidodiphenylimids*, nur ist der Schmelzpunkt 127°,4 (statt 130°).

Das salzs. Amidoazoxybenzol wurde in rosenrothen Blättern erhalten, die durch Krystallisation nicht farblos wurden; mit Salzsäure und Zinn nicht länger als bis zur Entfärbung geschüttelt, wurde es in silberweifsen Blättchen von der Zusammensetzung $G_{12}H_9(NH_2)N_2\Theta \cdot HCl$ erhalten. Die daraus abgeschiedene Base $G_{12}H_9(NH_2)N_2\Theta$ bildete grofse rhombische Krystalltafeln von blafsgelber Farbe, die bei 138°,5 schmelzen. In stärkerer Hitze destillirt ein braunes Oel, worin Anilin und Amidoazobenzol nachweis-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 417; Bull. soc. chim. [2] XIII, 162. — (2) Jahresber. f. 1865, 417.

Azoxybenzol. bar sind. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Weingeist oder Aether. Die farblosen Salze sind meist schwerlöslich, namentlich das schwefelsaure. Platinchlorid giebt ein in Wasser und in Weingeist schwer lösliches Doppelsalz $2(C_{12}H_9(NH_2)N_2O . HCl)PtCl_4$. Silbersalpeter giebt einen strohgelben krystallinischen Niederschlag.

G. A. Schmidt (1) stellte auch ein *Trinitroazoxybenzol* $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O$ durch Auflösen von Azoxybenzol in einer Mischung von 2 Th. Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,50) und 1 Th. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,80) dar, worauf die Lösung sofort in Wasser gegossen wurde. Der Niederschlag wurde mit Wasser zerrieben und wiederholt mit Aether ausgezogen. Der undeutlich krystallinische gelbe Rückstand läſst sich am Besten aus Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht umkrystallisiren, wodurch er in gelben, Schwefelblumen ähnlich sehenden feinen Krystallnadeln erhalten wird. Er schmilzt bei 152° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Er ist in Weingeist und in Aether schwer, leicht in Benzol löslich.

Schwefelammonium wirkt auf Amidoazoxybenzol nicht weiter ein, Zinn und Salzsäure reduciren es zu Anilin und β-Phenylendiamin. Letztere entstehen auch aus Amidoazobenzol durch weitere Einwirkung von Schwefelammonium, und die früher von G. A. Schmidt (2) beschriebene leicht lösliche Base ist, wie schon Alexejeff bemerkt hat, β-Phenylendiamin.

Es ist auffallend, daſs Amidoazoxybenzol und Amidoazobenzol stets nahezu in dem Verhältniſs von 1 : 2 erhalten wurden, so daſs folgende Gleichung aufgestellt werden kann :

$$\underset{\text{Nitroazoxybenzol}}{3\,C_{12}H_9(NO_2)N_2O} + 11\,H_2S = \underset{\text{Amidoazobenzol}}{2\,C_{12}H_9(NH_2)N_2} + \underset{\text{Amidoazoxybenzol}}{C_{12}H_9(NH_2)N_2O} + 8H_2O + 11\,S.$$

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 421; Bull. soc. chim. [2] XIII, 247. — (2) Jahresber. f. 1861, 504.

Toluidine.

Man kannte bis jetzt zwei *isomere Toluidine*, nämlich die zuerst von Hofmann und Muspratt (1) dargestellte feste, kurzweg als Toluidin bezeichnete, und die flüssige, von Rosenstiehl (2) *Pseudotoluidin* genannte Base. Da nun im Allgemeinen drei isomere Toluolderivate von jeder Art existiren, so war es sehr wahrscheinlich, dafs noch eine dritte Modification darstellbar sein würde. In der That haben die Versuche von Beilstein und Kuhlberg (3) dieselbe auch kennen gelehrt. In Betreff der Nomenclatur dieser Benzolderivate mit zwei Seitenketten ist es häufig gebräuchlich, dieselben als *Ortho-*, *Para-* und *Metaderivate* zu bezeichnen; doch ist weniger Uebereinstimmung darüber erzielt, welche Stellung der Seitenketten jeder dieser drei Gruppen zukommt. Bezeichnet man nach der Hypothese Kekulé's dasjenige der sechs ringförmig angeordneten Kohlenstoffatome des Benzolkerns, an welchem irgend eine Seitenkette angelagert ist, mit 1, die beiden benachbarten Kohlenstoffatome mit 2, die wieder beiderseitig hierauf folgenden Atome mit 3, und das letzte Atom mit 4, so erhalten wir für die drei Isomeren mit zwei Seitenketten die Bezeichnung (1,2); (1,3) und (1,4). Für erstere wird gewöhnlich die Bezeichnung Meta-, für die zweite Ortho-, für die dritte Para- gebraucht.

Als *Paratoluidin* ist hiernach das längst bekannte feste Toluidin zu bezeichnen, insofern es durch Reduction des festen Paranitrotoluols entsteht, und im Falle das damit gemengte flüssige Nitrotoluol (4) in Toluidin übergeführt wird, so gelingt es nur durch Entfernung der leichter löslichen Salze der anderen isomeren Toluidine, oder durch

(1) Ann. Chem. Pharm. LIV, 1. — (2) Jahresber. f. 1868, 744. — (3) Vorläuf. Mittheilung in Zeitschr. Chem. 1869, 523; Chem. Centr. 1869, 825; Bull. soc. chim. [2] XII, 388; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 66. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1863, 425; f. 1864, 425; f. 1865, 427.

Toluidine. starke Abkühlung, die krystallinische Modification zu erhalten.

Das *Orthotoluidin* (1, 3 Modification) wurde von Beilstein und Kuhlberg durch Behandlung des von Ihnen dargestellten Orthonitrotoluols (vgl. S. 403) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es ist eine farblose, bei 197° siedende Flüssigkeit von 0,998 spec. Gewicht bei 25°. Es erstarrt noch nicht bei — 13°. Gegen Chlorkalk und Salzsäure verhält es sich wie das Pseudotoluidin (1). Mit Schwefelsäure und Salpetersäure färbt es sich nicht blau.

Das *salpeters. Salz* krystallisirt in länglichen flachen sechsseitigen Blättchen. Es löst sich in 5 Th. Wasser bei 23°. Das daraus dargestellte *Acettoluid* bildet glänzende lange, büschelförmig vereinigte Krystalle, die bei 65°,5 schmelzen und unzersetzt bei 303° kochen. Die heifs gesättigte wässerige Lösung desselben trübt sich zunächst milchig und scheidet hierauf kleine Krystalle ab. 1000 Th. Wasser lösen bei 13° 4,4 Th. davon.

Ueber das feste Toluidin (Paratoluidin) liegen folgende neuere Angaben vor. Nach Beilstein und Kuhlberg bildet das *salpeters. Salz* durchsichtige glasglänzende Spiefse, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. 100 Th. Weingeist (89 pC.) lösen bei 20° 0,4 Th. Salz, 100 Th. Wasser bei 23°,5 17,7 Th.; 100 Th. Aether bei 20° etwa 0,4 Th. Das *schwefels. Salz* bildet glänzende Schuppen, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei sind. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und in Aether. 100 Th. Weingeist lösen bei 23° 1,3 Th.; 100 Th. Wasser lösen bei 22° 5,06 Th. Von dem *oxals. Salz* lösen 100 Th. Wasser bei 14° 0,87 Th.; 100 Th. Weingeist (84 pC.) bei 22° 0,483 Th. Das daraus dargestellte Acettoluid ist in kaltem Wasser schwerlöslich; 100 Th. Wasser lösen bei 22° 0,886 Th.

(1) Jahresber. f. 1868, 746.

Das *Pseudotoluidin* von Rosenstiehl entsteht nach Beilstein und Kuhlberg aus der durch Nitriren des Toluols erhaltenen flüssigen Modification des Nitrotoluols, welche Sie als *Metanitrotoluol* (vgl. S. 398) bezeichnen, und es erhält hiernach den Namen *Metatoluidin*. Sie theilen folgende neue Beobachtungen mit. Es siedet bei 197°, hat ein spec. Gewicht = 0,998 bei 25°,5 und 1,003 bei 20°,2. Das *neutrale schwefels. Salz* bildet wasserfreie kleine Krystalle, die sich an der Luft bald violett bis grün färben. 100 Th. Weingeist (89 pC.) lösen bei 16°,5 23,5 Th.; 100 Th. Wasser lösen bei 19°,2 10 Th. Salz. Das *salzs. Salz* $C_7H_9N . HCl + H_2O$ bildet weifse Krystallschuppen, unlöslich, oder kaum löslich, in reinem Aether. Weingeist löst es sehr reichlich. Das *oxals. Salz* bildet kleine farblose Blättchen; 100 Th. Wasser lösen bei 21° 2,38 Th. Salz; 100 Th. Weingeist (84 pC.) lösen bei 21° 2,68 Th.; 100 Th. Aether lösen bei 21° 0,65 Th. Salz. Das aus dieser Modification dargestellte *Acettoluid* bildet lange farblose Nadeln, die bei 107° schmelzen. Es siedet bei 296°. 1000 Th. Wasser lösen bei 19° 8,5 Th.

Toluidine.

Identisch mit obigem Metatoluidin ist, nach Beilstein und Kuhlberg, das aus *Paramidotoluylsäure* (die aus Paranitrotoluylsäure (1) durch Reduction entsteht) durch Destillation über Natronkalk erhaltene Toluidin, insofern es dieselben Reactionen zeigt, und ein Acettoluid von gleichen Eigenschaften wie ersteres giebt.

W. Körner (2) hat ebenfalls eine flüssige Modification des Toluidins erhalten, welche Er für identisch mit dem Pseudotoluidin hält. Er behandelte *Monobromtoluol* (bei 25,4° schmelzend) mit concentrirter gut gekühlter Salpetersäure, worin es sich zuerst löst, nach kurzer Zeit

(1) Jahresber. f. 1866, 359. — (2) Compt. rend. LXVIII, 824; LXIX, 475; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 219, 559; Zeitschr. Chem. 1869, 319, 686; Chem. Centr. 1869, 744, 755; Bull. soc. chim. [2] XII, 387.

Toluidine. aber ölförmig sich abscheidet. Nach der Destillation im Vacuum ist das so dargestellte *Mononitrobromtoluol* eine schwefelgelbe, bittermandelartig riechende Flüssigkeit, die unter 6 MM. Druck bei 130° siedet. Durch Zinn und Salzsäure reducirt wird hieraus ein Bromtoluidin erhalten, das durch Behandlung mit Natriumamalgam ein flüssiges Toluidin liefert.

Etwa gleichzeitig damit hatten H. Hübner und O. Wallach (1) fast genau in gleicher Weise eine Modification des Toluidins dargestellt, welche Sie Anfangs Paratoluidin nannten, während Sie später dafür den Namen *Metatoluidin* gebrauchen. Hübner und Wallach wandten zuerst nur das flüssige Gemenge von Parabromtoluol und Metabromtoluol (?), welches durch Behandlung von Toluol mit Brom entsteht, zur Nitrirung an, und reducirten das bei 255 bis 256° siedende Mononitrobromtoluol mit Zinn und Salzsäure. Durch Destillation mit Kalilauge wurde hieraus Monobromtoluidin in zarten, bei 30 bis 31° schmelzenden Blättchen erhalten, von der Zusammensetzung $Є_7H_8BrN$. Es kocht bei 253 bis 257° unter theilweiser Zersetzung. Das *schwefels. Salz* der Base krystallisirt leicht in farblosen schönen Blättchen. Das *salpeters. Salz* bildet feine seideglänzende Krystalle oder grofse rhombische Tafeln. Das *salzs. Salz* läfst sich zwischen zwei Uhrgläsern in schneeweifsen Blättchen sublimiren.

Durch längeres Schütteln mit Natriumamalgam und verdünntem Weingeist entzieht man das Brom und gelangt zum Toluidin, das als wasserhelles Oel erhalten wird. Hübner und Wallach lassen es unentschieden, ob das so erhaltene Toluidin homogen, oder ein Gemenge isomerer Basen ist; durch Behandlung mit Acetylchlorid stellten

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 138, 530; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 626; Chem. Centr. 1869, 745; Bull. soc. chim. [2] XII, 310; ausf. Ann. Chem. Pharm. CLIV, 300.

Toluidine.

Sie das Acettoluid daraus dar, und beobachteten dabei den Schmelzpunkt 105 bis 106°, wonach diese Verbindung identisch mit dem Metacettoluid von Beilstein und Kuhlberg (s. S. 677) erscheint.

Auch Rosenstiehl und Nikiforoff (1) haben das Toluidin nach den Angaben von Körner aus starrem Bromtoluol und nach der Vorschrift von Hübner und Wallach aus flüssigem Bromtoluol dargestellt. Ersteres fanden sie genau in den Eigenschaften mit dem Pseudotoluidin übereinstimmend, namentlich auch die Salze beider Basen von gleichem Wassergehalt, derselben Krystallform (soweit diese bestimmbar war) und derselben Löslichkeit. Dagegen geben Sie an, aus dem flüssigen Bromtoluol [welches Sie als ein Gemenge von festem Bromtoluol (Parabromtoluol) und einer flüssigen Modification betrachten] nach dem Verfahren von Hübner und Wallach ein *Gemenge* von festem Toluidin (Paratoluidin) und Pseudotoluidin erhalten zu haben und zwar beide in dem Verhältniſs von ungefähr 1 : 3,3. Diese Angabe steht im Widerspruch mit den von Hübner und Wallach erhaltenen Resultaten. Körner sowohl, als auch Rosenstiehl, haben die Beziehungen des Pseudotoluidins zu anderen Benzolderivaten zu ermitteln gesucht. Körner stellte daraus zunächst nach dem Verfahren von Grieſs Diazotoluol-Schwefelsäure dar und daraus durch Behandlung mit Jodwasserstoff *Monojodtoluol*, in Gestalt eines farblosen Oels, welches bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure nur schwierig angegriffen wurde, dabei aber eine *Jodbenzoësäure* lieferte, deren Schmelzpunkt 172,5° auf die *Ortho*reihe hinweist. Diese Säure gab ferner beim Schmelzen mit Kalihydrat die ebenfalls der Orthoreihe angehörige *Oxybenzoësäure*. Körner schlieſst hieraus, daſs auch das Pseudotoluidin der Orthoreihe angehöre.

(1) Compt. rend. LXIX, 469.

Toluidine.

Zu ganz abweichenden Resultaten gelangte Rosenstiehl (1) durch seine Versuche, indem Er aus ihnen den Schlufs zieht, dafs das feste Toluidin der Amidobenzoësäure (Orthoreihe) entspreche, das Pseudotoluidin aber der Amidodracylsäure *und* der Anthranilsäure (also gleichzeitig der Para- und Metareihe). Rosenstiehl behandelte Amidobenzoësäure mit 10 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure von 2,0 spec. Gew. bei 180 bis 200^0, wobei folgende Reaction stattfinden soll :

$$ϴ_6H_4 . NH_2 . ϴϴ . ϴH + 6 HJ = ϴ_6H_4 . NH_2 . ϴH_3 + 3 H_2ϴ + 6 J.$$

Es entstand hierbei *reines Toluidin* (feste Modification). Dagegen lieferte die Amidodracylsäure bei gleicher Behandlung Pseudotoluidin, jedoch neben Anilin, dessen Bildung Folge einer secundären Reaction sein soll. In gleicher Weise gab die Anthranilsäure neben Pseudotoluidin Anilin (neben Kohlensäure und Sumpfgas). Rosenstiehl stützt sich in Betreff der Identität der Toluidine aus Anthranilsäure und Amidodracylsäure nur auf ihre Farbenreactionen. Wäre es wirklich der Fall, dafs man aus beiden Amidosäuren dieselbe Base erhielte, so würde die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zur Ermittelung der relativen Stellung der Seitenketten am Benzolring überhaupt nicht gebraucht werden können. In derselben Abhandlung befinden sich zwei entschieden unrichtige Angaben, 1) dafs nämlich das feste Nitrotoluol (Paranitrotoluol) durch Salpetersäure fast nicht zu oxydiren sei, während es bekanntlich leichter als die anderen Modificationen dadurch oxydirt wird; 2) dafs die flüssige Modification des Nitrotoluols (Orthonitrotoluol) bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitrodracylsäure (Paranitrobenzoësäure) liefere.

(1) Compt. rend. LXIX, 53.

Indem Rosenstiehl in einer folgenden Mittheilung (1) diese Irrthümer anerkennt, bemerkt Er zugleich, dafs die von Körner bewirkte Umwandlung des Pseudotoluidins in Säuren der Orthoreihe keineswegs beweise, dafs auch die Base derselben Reihe angehöre, insofern die Constitution der Diazotoluol-Verbindungen noch zweifelhaft sei. Im Falle man in den Diazoverbindungen 2 At. Wasserstoff des Benzolkerns durch 2 At. Stickstoff vertreten annehme, so könne bei darauf folgender Einwirkung von Jodwasserstoff das Jodatom an eine andere Stelle treten, als an die, welche der Stickstoff vorher eingenommen hatte.

Toluidine.

Auch über *Monochlortoluidin* liegen mehrere Mittheilungen vor. Wroblevsky (2) leitete durch in Wasser vertheiltes Acettoluid (vermuthlich von der Paramodification) Chlorgas; das entstandene Chloracettoluid wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und in grofsen blätterigen, bei 99° schmelzenden Krystallen erhalten. Das durch alkoholische Kalilauge daraus abgeschiedene *Chlortoluidin* G_7H_8ClN ist eine farblose, bei 222° unzersetzt siedende Flüssigkeit von 1,151 spec. Gew. bei 20°. Im Geruch gleicht es dem Toluidin; es ist in Wasser fast gar nicht löslich, leicht in Weingeist. Von seinen gut krystallisirbaren Salzen ist erwähnt: das *salpeters. Salz*, glänzende gelbe prismatische Krystalle, bei 189° unter Zersetzung schmelzend. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 2,593 Th. Das *salzs. Salz* krystallisirt in grofsen perlmutterglänzenden vierseitigen Prismen, die über 200° unzersetzt sublimiren. Es ist in Wasser wenig löslich. Das *zweifach-oxals. Salz* bildet lange weifse Nadeln, das *zwei-*

Chlortoluidine.

(1) Compt. rend. LXIX, 762; Zeitschr. Chem. 1869, 471, 639, 701; Chem. Centr. 1869, 741, 747, 753, 757; Bull. soc. chim. [2] XI, 385. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 322; Chem. Centr. 1869, 778; Bull. soc. chim. [2] XII, 385; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 145, 146.

Chlortoluidine. *fach-schwefels. Salz* grofse, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Einer späteren Mittheilung (1) Wroblevsky's entnehmen wir Folgendes. Reines Chlortoluol (welche Modification?) wurde allmälig mit Salpetersäure von 1,475 spec. Gew. versetzt und durch 26 malige Rectification zwei Portionen des Nitroproducts erhalten, deren eine bei 243°, die andere bei 253° kochte. Erstere (α-Modification) hatte ein spec. Gew. von 1,307, letztere (β-Modification) von 1,326 bei 18°. Beide erstarrten nicht bei —13°.

Das *α-Chlortoluidin*, aus ersterer Modification mit Zinn und Salzsäure reducirt, ist eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, von toluidinartigem Geruch. Es siedet bei 238°, spec. Gew. = 1,1855 bei 20°; in Wasser ist es fast unlöslich. Das *salpeters. Salz* schmilzt unter Zersetzung bei 179°. 100 Th. Wasser lösen bei 17° 2,855 Th. Das *salzs. Salz* $G_7H_8ClN . HCl + H_2\Theta$ ist in Wasser sehr leicht löslich, sublimirbar.

Durch Reduction des β-Chlornitrotoluols wurde das *β-Chlortoluidin* zunächst als ein Oel, das aber leicht erstarrt, erhalten. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bildet es grofse, perlmutterglänzende farblose Blätter. Es schmilzt bei 83° und kocht bei 241°. Es löst sich kaum in Wasser und hat einen schwachen Geruch. Das *salzs. Salz* wurde in perlmutterglänzenden wasserfreien Blättern erhalten, welche bedeutend weniger in Wasser löslich sind, als das Salz der α-Modification. Das *salpeters. Salz* krystallisirt in grofsen glänzenden Tafeln, die bei 169° unter Zersetzung schmelzen. 100 Th. Wasser lösen bei 17° 5,014 Th. Salz.

L. Henry und B. Radziszewski (2) machten der

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 683. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 808; Zeitschr. Chem. 1869, 542; Chem. Centr. 1869, 823; Bull. soc. chim. [2] XIII, 64, 261.

Chlortoluidine.

deutschen chemischen Gesellschaft folgende vorläufige Mittheilung. Die durch Behandlung des Parachlortoluols mit rauchender Salpetersäure erhaltene Nitroverbindung wurde durch Zinn und Salzsäure reducirt, die durch Aetznatron abgeschiedene Base im Wasserstoffstrom destillirt und hierdurch in Gestalt eines farblosen Oels erhalten. Die als *Parachlortoluidin* C_7H_8ClN bezeichnete Base hat bei 18° ein spec. Gew. = 1,175, siedet unzersetzt bei 236°. Sie riecht ähnlich wie Toluidin und färbt sich an der Luft schnell. Das *Sulfat* ist in Wasser sehr wenig löslich, das Nitrat bildet dünne weifse Blättchen, die sich beim Erwärmen schön rosa färben.

Wenige Monate darauf theilten Henry und Radziszewsky (1) wieder mit, dafs ihre frühere Angabe einen Irrthum enthalte, indem das Parachlortoluidin nicht ein Oel, sondern ein fester, harter und spröder Körper sei, der bei 85° schmelze und bei 243° siede. Offenbar ist letztere Base mit dem β-Chlortoluidin von Wroblevsky identisch und die früher beschriebene ölartige Flüssigkeit wird wohl ein *Gemenge* der starren und einer oder mehrerer flüssigen Modificationen gewesen sein.

Die Nachtheile der jetzt so häufigen übereilten Mittheilungen treten in obigen Fällen besonders hervor.

Eine besondere Modification des Chlortoluidins beschreiben Beilstein und Kuhlberg (2). Reducirt man Nitrotoluol (welche Modification?) mit Zinn und Salzsäure, unterwirft die Lösung direct der Destillation mit Aetzkalk und rectificirt das übergegangene Toluidin, so bleibt eine kleine Menge eines höher (bei 241°) siedenden Oels, das in der Kälte erstarrt. Gereinigt bildet es farblose Krystallblättchen, die bei 29,5° schmelzen. Das *salzs. Salz* $C_7H_8ClN . HCl$ der Basen wird in dünnen weifsen, in

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 599. — (2) In der S. 675 angeführten Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. CLVI, 81).

Chlor-toluidine.

Wasser leicht löslichen Täfelchen erhalten. Das *salpeters. Salz* bildet schwach röthlich gefärbte dünne Blättchen. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 3,71 Th. des Salzes.

Das durch Verwandlung in Diazoverbindung und darauf folgende Behandlung mit Jodwasserstoff daraus dargestellte Chlorjodtoluol hatte ein spec. Gewicht von 1,702 bei 19° und kochte bei 240°.

Die Entstehung eines Chlorsubstitutionsproducts bei der Behandlung von Nitrokörpern mit Zinn und Salzsäure ist um so auffallender, als man umgekehrt wohl schon beobachtet hat (1), daſs bei heftiger Einwirkung die Halogene hierbei durch Wasserstoff substituirt werden. Es bedarf daher diese Angabe noch weiterer Bestätigung; es wäre vielleicht denkbar, daſs bei dem Nitriren, im Falle chlorhaltige Salpetersäure dabei angewendet wird, schon Chlor in die Verbindung tritt.

Brom-toluidine.

E. Wroblevsky (2) stellte ein *Monobromtoluidin* durch Einwirkung von Brom auf Acettoluid, sowie auf freies Toluidin dar. Obgleich es nicht bestimmt angegeben ist, wurde ohne Zweifel in beiden Fällen das feste Toluidin (Paramodification) angewendet. Acettoluidin wurde mit Wasser übergossen und allmälig 2 At. Brom zugefügt, zuletzt erwärmt und das Bromacettoluidin aus Weingeist und aus Wasser umkrystallisirt. Das *Bromacettoluidin* $C_7H_6Br . N(C_2H_3O)H$ krystallisirt in farblosen, bei 117,5° schmelzenden Nadeln, die leicht in Weingeist, schwer in Wasser löslich sind.

Das durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge daraus abgeschiedene *Bromtoluidin* ist eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die bei 220° unter Zersetzung siedet. Spec. Gew. = 1,510 bei 20°. In Wasser

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 553. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 279, 460; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 181; Chem. Centr. 1869, 774; Bull. soc. chim. [2] XII, 387.

Brom-toluidine.

ist es unlöslich, in Weingeist leicht löslich. Das *salpeters. Salz* $C_7H_8BrN . NHO_3$ krystallisirt in grofsen gelben Blättern. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 2,48 Th. desselben. Es schmilzt bei 182° unter Zersetzung. Das *salzs. Salz* $C_7H_8BrN . HCl$ bildet weifse perlmutterglänzende Prismen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 221°. Das *oxals. Salz* $C_7H_8BrN . C_2H_2O_4$ ist in Wasser wenig löslich und krystallisirt in grofsen Nadeln. Das in Wasser sehr leicht lösliche *schwefels. Salz* $C_7H_8BrN . SO_4H_2 + H_2O$ bildet büschelförmige Krystallnadeln von blafs rosenrother Färbung.

Leitet man in die wässerige Lösung von salzs. Toluidin, oder in die weingeistige Lösung der freien Base mittelst eines Luftstroms Bromdämpfe, so erhält man einen Niederschlag, der ein Gemenge von Monobromtoluidin (?) und Bibromtoluidin ist. Wenn man nur 1 At. Brom auf 1 Mol. Toluidin anwendet, entsteht vorzugsweise Monobromtoluidin. Filtrirt man von dem Niederschlag ab (im Falle man weingeistige Lösung anwandte mufs man erst Wasser zusetzen) und verdampft die saure Lösung, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und versetzt die Lösung mit Ammoniak, so fällt nur *Monobromtoluidin* nieder, während das unveränderte Toluidin in Lösung bleibt und erst durch Natron gefällt wird (?). Das so dargestellte Monobromtoluidin zeigte sich mit dem aus Acettoluid dargestellten identisch. Durch Verwandlung desselben in die schwefels. Diazoverbindung und darauf folgende Behandlung mit Weingeist erhielt Wroblevsky (1) bei 182° siedendes *Orthobromtoluol*, welches mit Chromsäure oxydirt bei 153° schmelzende Orthobrombenzoësäure lieferte. Das beim Einleiten von Bromdampf in die wässerige Lösung von salzs. Toluidin niederfallende Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N$ wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, und in farblosen, seideglänzenden langen Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 322.

ist 73°. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und in Aether. Es verbindet sich nicht mit Säuren. Brom wirkt kaum noch weiter darauf ein.

Toluidinsulfosäuren.

J. Malyscheff (1) verglich die schon von Sell (2) erhaltenen beiden isomeren *Toluidinsulfosäuren*. Die in Nadeln krystallisirende Säure nennt er α-Toluidinsulfosäure, die in rhombischen Tafeln krystallisirende, von Sell für Toluidindisulfosäure gehaltene Säure β-Toluidinsulfosäure. Zu ihrer Darstellung wird 1 Th. Toluidin mit stark rauchender Nordhäuser Schwefelsäure erhitzt. Bei zu starkem Erhitzen erfolgt Verkohlung, bei zu niederer Temperatur Bildung von schwefels. Toluidin. Bei Einhaltung der richtigen Temperatur erhält man eine schwarze dicke Flüssigkeit, die nach dem Erkalten und Vermischen mit Wasser allmälig eine schwarze krystallinische Masse absetzt, die aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen Nadeln und rhombischen Tafeln trennt man zuerst durch Abschlemmen, da die feinen Nadeln der α-Säure leichter vom Wasser fortgerissen werden, als die Tafeln der β-Säure. Die beiden getrennten Säuren werden nun durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig gereinigt; die α-Säure ist leichter löslich, als die β-Säure.

Die α-Toluidinsulfosäure $C_7H_9NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ läfst sich durch Thierkohle nicht völlig entfärben, sondern bildet stets hellgelbe Nadeln, die lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Fällen der Säure aus ihren Salzen gelingt es jedoch, sie zuweilen fast farblos zu erhalten. Das *Barytsalz* $5\,C_7H_8NSO_3Ba + 4\,H_2O$ ist leicht löslich in kochendem, etwas weniger in kaltem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Tafeln, die über Schwefelsäure das Krystallwasser nicht verlieren. Das *Silbersalz* $C_7H_8NSO_3Ag$ (nach Sell) bildet sich beim Vermischen

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 212; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 86; Bull. soc. chim. [2] XIII, 178. — (2) Jahresber. f. 1863, 426.

der ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpeters. Silberoxyd; es schiefst in farblosen glänzenden Blättchen an. Das *Kalisalz* $C_7H_8NSO_3K + \frac{1}{2} H_2O$ ist sehr löslich in kochendem Wasser und Weingeist, etwas weniger in kaltem und krystallisirt in Nadeln oder verlängerten sechsseitigen Tafeln.

Toluidinsulfosäuren.

Die β-Toluidinsulfosäure $C_7H_9NSO_3 + H_2O$ bildet sich stets in gröfserer Quantität, als die α-Säure. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem und krystallisirt in grofsen, glänzenden, rhombischen Tafeln, die durch Thierkohle farblos erhalten werden. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, die Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen im Wasserbad etwas und färben sich dabei roth. Setzt man zu einer ammoniakalischen Lösung der β-Säure salpeters. Silberoxyd und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit unter Bildung eines Silberspiegels violettroth. Das *Kalisalz* $C_7H_8NSO_3K$, durch Neutralisation mit kohlens. Kali und Aufnehmen in siedendem Alkohol erhalten, scheidet sich in glänzenden sechsseitigen Blättchen aus. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in glänzenden, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen. Das analog erhaltene *Barytsalz* $C_7H_8NSO_3Ba + \frac{1}{2} H_2O$ scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das *Ammoniumsalz* erhält man durch freiwilliges Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure in farblosen Blättchen. Das *Bleisalz* $C_7H_8NSO_3Pb$ wird durch Sättigen einer kochenden Lösung der Säure mit kohlens. Blei, Filtriren, Einengen und Versetzen mit Alkohol als gelatinöser Niederschlag erhalten, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit auf dem Wasserbad in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Toluylendiamin.

G. Koch (1) stellte durch Einwirkung von Toluylen-

(1) Compt. rend. LXVIII, 1568; Zeitschr. Chem. 1869, 512; J. pr. Chem. CVII, 381.

Toluylendiamin. diamin auf Essigsäure-Anhydrid, wobei die Masse unter Wärmeentwickelung schmolz und beim Erkalten erstarrte, das *Acetotoluylendiamin* $\text{G}_7H_6(NH\text{G}_2H_3\Theta)_2$ dar. Es krystallisirt aus der Lösung in kochendem Wasser in feinen weifsen Nadeln. Durch Erhitzen mit überschüssigem Anhydrid auf 200° wird es nicht verändert. Aus der wässerigen Lösung scheidet Brom feine weifse Nadeln ab: $\text{G}_7H_5Br(NH . \text{G}_2H_3\Theta)_2$. Wird dieser Körper mit überschüssiger Kalilauge auf 120° erhitzt, so entzieht diese 1 At. Acetyl und man erhält (1) $\text{G}_7H_5Br(NH_2)(NH . \text{G}_2H_3\Theta)$ in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die schon unter 100° schmelzen und in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Durch stärkere Einwirkung der Kalilauge erhält man endlich einen, letzterem sehr ähnlichen Körper, der aber in seiner Zusammensetzung sich dem *Monobromtoluylendiamin* $\text{G}_7H_5Br(NH_2)_2$ nähert.

Xylidin. A. W. Hofmann und C. A. Martius (2) haben aus käuflichem Anilinöl ein *Xylidin* $\text{G}_8H_{11}N$ durch fractionirte Destillation dargestellt, das bei 212° constant siedete. Nach der Mittheilung von A. W. Hofmann (3) giebt dasselbe weder für sich, noch mit Toluidin gemischt, bei der Oxydation Farbstoffe. Mischt man es aber mit reinem Anilin, so liefert es, auf die gewöhnliche Weise behandelt, einen dem *Rosanilin* ähnlichen Farbstoff.

Durch Nitriren von synthetisch dargestelltem Aethylbenzol und darauf folgende Reduction wurde ein *Xylidin* erhalten, welches ebenfalls bei 212° kochte. Es ist aber verschieden von obigem Xylidin; sein Geruch erinnert an den des Anilins aus Indigo, seine Salze sind löslicher als

(1) Formel aus dem gefundenen Bromgehalt abgeleitet. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 411; Chem. Centr. 1869, 693; Zeitschr. Chem. 1869, 693; J. pr. Chem. CVII, 456; Bull. soc. chim. [2] XIII, 270. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 378; Zeitschr. Chem. 1869, 633; J. pr. Chem. CVII, 455; Chem. Centr. 1869, 692; Bull. soc. chim. [2] XIII, 95.

letztere, und es liefert weder für sich, noch mit Toluidin oder Anilin gemischt, bei der Oxydation Farbstoffe.

Das *Cumidin* $C_9H_{13}N$, aus Cuminsäure bereitet, gab weder für sich, noch mit Anilin zusammen oxydirt einen rothen Farbstoff.

Xylidin.

N. Tawildarow (1) hat das Isoxylol des Steinkohlentheers (durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt) nitrirt, und durch Zinn und Salzsäure hierauf reducirt. Das durch Kalilauge abgeschiedene Xylidin wurde als farblose Flüssigkeit von 0,985 spec. Gew. bei 18°,5 erhalten. Es siedet bei 216°. Von dem gut krystallisirten oxals. Salz lösen 100 Th. Wasser bei 21°,5 3,846 Th.

Bei der Destillation des rohen Xylidins ging bei 235 bis 245° ein fester, bei 89° schmelzender Körper über, welcher mit Salzsäure eine Verbindung von der Formel $(C_8H_8Cl)_3N \cdot HCl$ gab.

B. Genz (2) hat durch Erhitzen von Eisessig mit *Xylidin* (aus käuflichem Anilinöl vom Siedepunkt 212°) das *Acetxylidid* $C_8H_9 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ dargestellt. Es bildet lange weifse Nadeln, schmilzt bei 112 bis 113°, ist in Weingeist und in Aether löslich, sowie auch in heifsem Wasser. Behandelt man die wässerige Lösung bis zur bleibend gelben Färbung mit Bromwasser, so erhält man hauptsächlich ein Monobromsubstitutionsproduct, welches aus heifsem Wasser umkrystallisirt farblose Nadeln bildet. Durch Einwirkung von trockenem Chlorcyan auf Xylidin erhält man *Dixylylguanidin* $C(C_8H_9)_2H_3N_3$ in grofsen weifsen Platten, die wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, besonders aber in Weingeist oder Aether löslich sind. Das krystallinische Platindoppelsalz hat die Formel : $2(C_{17}H_{21}N_3 \cdot HCl) + PtCl_4$.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 553. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 686; Zeitschr. Chem. 1869, 216; Chem. Centr. 1870, 20; Bull. soc. chim. [2] XIII, 539.

Xylylamine.

Zur Darstellung der den Benzylaminen entsprechenden Basen des *Xylylalkohols* erhitzte O. Pieper (1) das Chlorid dieses Alkohols (durch Einleiten von Chlor in siedendes Xylol dargestellt, Siedep. etwa 200°) mit starkem weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 116°. Der Röhreninhalt wurde filtrirt und die salmiakhaltige Krystallmasse mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wurde durch Destillation vom Ammoniak und dem gröfsten Theil des Weingeistes befreit und dann mit Wasser vermischt, wodurch unreines ölförmiges Trixylylamin abgeschieden wurde. Die auf dem Filter gebliebene Krystallmasse wurde mit Wasser übergossen, welches Salmiak und salzs. Dixylylamin und Xylylamin löste, während Trixylylamin ungelöst blieb.

Zur Reindarstellung des *Trixylylamins* $N(C_8H_9)_3$ wird die unreine Base mit Salzsäure vermischt, das salzs. Trixylylamin durch Waschen mit Wasser und Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt und hieraus mit Kalilauge das Trixylylamin in Freiheit gesetzt. Es ist ein zähes, farbloses, schwach alkalisch reagirendes Oel, riecht eigenthümlich, schwimmt auf Wasser, löst sich darin nicht, schwer in Weingeist, leicht in Aether, zersetzt sich bei der Destillation. Das *salzs. Trixylylamin* $N(C_8H_9)_3 . HCl$ bildet schneeweifse, zarte, lockere Nadeln, die in Wasser und Aether nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht löslich sind und bei 212° schmelzen [vgl. Janasch (2)]. Die mit Platinchlorid versetzte weingeistige Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten harte gelbe Krystallkrusten aus.

Mit Wasser und Brom zersetzt sich das Trixylylamin nach der Gleichung :

$$N(C_8H_9)_3 + H_2O + Br_2 = \underset{\text{Toluylaldehyd}}{C_8H_8O} + \underset{\text{Dixylylamin}}{NH(C_8H_9)_2 . HBr} + HBr.$$

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 129; Bull. soc. chim. [2] XIII, 70. — (2) Jahresber. f. 1867, 515.

Der *Toluylsäurealdehyd* geht mit den Wasserdämpfen über und wird durch Waschen mit etwas Natronlauge und Destillation gereinigt. Er ist ein farbloses, wie Bittermandelöl riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin etwas löslich; an der Luft oxydirt er sich allmälig zu Toluylsäure. Mit saurem schwefligs. Kali bildet er eine in weifsen atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung. — Beim Erhitzen von salzs. Trixylylamin in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffs geht Xylylchlorid über und es bleibt salzs. Dixylylamin.

Xylylamine.

Dixylylamin $NH(\Theta_8H_9)_2$. — Bei der Concentration der Lösung, welche das salzs. Dixylylamin und Xylylamin enthält, scheidet sich ersteres zuerst ab und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Das reine Dixylylamin ist ein schwach gelbliches, nach Häringslake riechendes, alkalisch reagirendes Oel, leichter als Wasser und unlöslich darin, dagegen löslich in Weingeist und Aether. Ueber 210° zersetzt es sich. Das *salzs. Dixylylamin* $NH(\Theta_8H_9)_2 . HCl$ bildet weifse leichte Krystallnadeln, die bei 198° schmelzen, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol löslich sind. *Bromwasserstoffs. Dixylylamin* $NH(\Theta_8H_9)_2 . HBr$; zarte weifse Nadeln, die sich beim Erwärmen roth färben und bei 195 bis 196° schmelzen.

Xylylamin $NH_2(\Theta_8H_9)$. — Zu seiner Reindarstellung wird die Mutterlauge des salzs. Dixylylamins bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit concentrirter Kalilauge vermischt und das abgeschiedene Oel, nach dem Trocknen über Kali, auf 210° erhitzt. Es geht nur Xylylamin über, ein farbloses, stark nach Häringslake riechendes und stark alkalisch reagirendes Oel, das auf Wasser schwimmt und bei 196° siedet. In Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich. An der Luft zieht es mit Begierde Kohlensäure an und wird fest. Die Lösung in verdünntem Weingeist fällt viele Metallsalze. *Salzs. Xylylamin* $NH_2\Theta_8H_9 . HCl$, zarte weifse Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist, bei 185° schmel-

zend. Mit Platinchlorid bildet es ein in goldgelben glänzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz : $(NH_2C_8H_9 . HCl)_2PtCl_4$. Auch mit Quecksilberchlorid bildet es ein in weifsen Krystallen anschiefsendes Doppelsalz.

Cumylamin. Indem E. Czumpelik (1) das Cumonitril in weingeistiger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelte, erhielt Er schöne Nadeln von *Thiocuminamid* $C_{10}H_{13}NS$, die in kaltem Alkohol unlöslich, in heifsem leicht löslich sind. Durch Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung geht es in *Cumylamin* über, das in der gleichen Weise wie das Menaphtylamin von Hofmann (2) rein erhalten wird. Es ist ein Oel, das leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, das mit Salzsäure ein gut krystallisirbares Salz, mit Platinchlorid ein in Wasser unlösliches, in Weingeist und Aether lösliches krystallisirtes Doppelsalz $2(C_{10}H_{15}N . HCl) . PtCl_4$ giebt. Die Base ist offenbar identisch mit dem Cumylamin von Rossi (3), isomer mit *Cymidin* (4).

Cumonitrilamin. In analoger Weise, wie A. W. Hofmann das Benzonitrilamin (5), stellt E. Czumpelik (6) das *Cumonitrilamin* dar. Das aus Cuminsäure bereitete Cumonitril wurde durch ein Gemenge rauchender Salpeter- und Schwefelsäure nitrirt, durch Wasser ausgefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. Die weifsen, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Krystalle $C_{10}H_{10}(NO_2)N$ schmolzen bei 71°. In alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt gehen sie in *Cumonitrilamin* $C_{10}H_{10}(NH_2)N$ über, welches durch Uebersättigen mit starker Natronlauge abgeschieden wird. Nachdem die obere Schicht durch Kochen von

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 185; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 886; Zeitschr. Chem. 1869, 438; Bull. soc. chim. [2] XIII, 80. — (2) Jahresber. f. 1868, 640. — (3) Jahresber. f. 1860, 414. — (4) Jahresber. f. 1855, 546. — (5) Jahresber. f. 1860, 352. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 182; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 881; Zeitschr. Chem. 1869, 437; Chem. Centr. 1870, 421; Bull. soc. chim. [2] XII, 481.

Weingeist befreit ist, wird Wasser zugesetzt, die Base in Aether gelöst und durch Destillation rein erhalten. Sie bildet grofse nadelförmige Krystalle, schmilzt bei 45°, kocht bei 305°. In Wasser ist sie schwer löslich, leicht in Weingeist oder Aether. Das *salzs. Salz* krystallisirt in farblosen sechsseitigen Tafeln, und bildet mit Platinchlorid ein gut krystallisirtes Doppelsalz: $2(\mathrm{C_{10}H_{12}N_2 . HCl}) . \mathrm{PtCl_4}$. Auch das salpeters. und schwefels. Salz krystallisiren. Sie sind in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich.

Cyannaphtylamin.

A. Welkow (1) erhielt die Nitroverbindung des *α-Cyannaphtyls* $\mathrm{C_{10}H_6(CN)(NO_2)}$ in gelben, bei 81° schmelzenden Nadeln. Die isomere Verbindung des *β-Cyannaphtyls* bildete gelblich-weifse Blättchen. Erstere gab bei der Reduction die entsprechende Amidobase als Flüssigkeit; ihr salzs. Salz $\mathrm{C_{10}H_6(CN)(NH_2) . HCl}$ krystallisirt.

Anilinfarbstoffe.

C. Zulkowsky (2) hat Seine Ansichten über die Molecularconstitution der sog. Anilinfarbstoffe ausführlich entwickelt. Indem wir in Betreff der Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen, heben wir nur hervor, dafs Er in dem Rosanilin einen durch Zusammentreten von 3 Mol. Benzol unter Austreten von $\mathrm{H_6}$ entstandenen Kern $\mathrm{C_{18}H_{12}}$ annimmt, worin 2 At. Wasserstoff durch Methyl, 3 At. Wasserstoff durch Amid ersetzt sind. Von demselben Kern leiten sich Violanilin, Mauvanilin, Chrysotoluidin und die violetten und blauen Rosanilinderivate ab.

Pseudorosanilin.

A. Rosenstiehl (3) untersuchte das aus Pseudotoluidin und Anilin dargestellte Rosanilin, welches Er Pseudorosanilin (4) nennt, und verglich es mit dem aus reinem Toluidin mit Anilin und Arsensäure dargestellten Rosanilin. Die salzs. Salze beider wurden nach einer ersten Krystal-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 407; Zeitschr. Chem. 1869, 692; Bull. soc. chim. [2] XIII, 271. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 133. — (3) Compt. rend. LXVIII, 335; Zeitschr. Chem. 1869, 192; Chem. Centr. 1869, 518; Bull. soc. chim. [2] XI, 287. — (4) Jahresber. f. 1868, 746.

Pseudorosanilin. lisation durch Natron in die freien Basen verwandelt, diesen durch Aether eine mit Säuren sich rothfärbende und eine sich mit grüner Fluorescenz lösende Substanz entzogen, die in Aether unlöslichen Basen in Hydrochlorate verwandelt, diese mit Kochsalz ausgefällt und mehrmals umkrystallisirt, bis durch stetige gleichzeitige Färbe- und Löslichkeitsproben die Reinheit dargethan wurde. Die beiden Rosaniline stimmen in der Zusammensetzung, der Krystallform der salzs. Salze, den chemischen Wirkungen, der Löslichkeit (1000 Grm. Wasser von 9° lösten 2,41 salzs. Rosanilin, 2,40 salzs. Pseudorosanilin) und in der Farbennuance und dem Färbevermögen völlig überein. Die frühere Angabe bezüglich der Löslichkeit des Pseudorosanilins in Aether und des salzs. Salzes in Wasser (1) ist irrthümlich. Bei der Behandlung eines Rosanilinsalzes mit dem 10fachen Gewicht Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2 bei 190° während 24 bis 48 Stunden, wird etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ der früheren Basen regenerirt; der Rest verwandelt sich gröſstentheils in Leucanilin. Läſst man energischer einwirken, so bildet sich aus dem Anilin ein Kohlenwasserstoff, der durch Salpetersäure nicht angegriffen wird, und Ammoniak, während Leucanilin unangegriffen bleibt. Aus dem Leucanilin läſst sich mit neuem Jodwasserstoff wieder Anilin und Toluidin erhalten. — Das Rosanilin liefert mit Jodwasserstoff neben Anilin nur Toluidin, das Pseudorosanilin auſser Anilin nnr Pseudotoluidin, sie sind also isomer und nicht identisch. — Es wurde die Existenz des Pseudorosanilins in allen geprüften Fuchsinsorten nach dieser Methode leicht nachgewiesen.

Anilingrün. A. W. Hofmann und Ch. Girard (2) berichten über die chemische Natur des Anilin- oder Jodgrüns.

(1) Jahresber. f. 1868, 746. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 440; Compt. rend. LXIX, 593; J. pr. Chem. CVII, 462; Chem. Centr. 1869, 696; Zeitschr. Chem. 1869, 652; Bull. soc. chim. [2] XIII, 171, 279.

Anilingrün.

Dasselbe wird in den Fabriken durch Erhitzen unter Druck von 1 Th. Rosanilinacetat, 2 Th. Jodmethyl (1), 2 Th. Methylalkohol neben violettem Farbstoffe (und Methylalkohol, Methyläther und essigs. Methyl) erhalten; das Gemenge von Farbstoffen wird in siedendes Wasser ausgegossen, wobei das Grün sich löst, während fast alles Violett zurückbleibt; das wenige durch freigewordene Säure gelöste Violett, wird mittelst Kochsalz und genügend kohlens. Natron ausgefällt, die Lösung durch Sand filtrirt und das Grün mit Pikrinsäure als Pikrat ausgefällt. — Zur Reinigung des Jodgrüns, das nach demselben Verfahren, nur unter Anwendung von überschüssigem kohlens. Natron, wodurch etwas Grün zerstört wird, krystallinisch erhalten war, wurden Krystalle in warmem absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung in Aether gegossen, der so erhaltene krystallinische Niederschlag mit kaltem Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prächtige Prismen, die den Metallglanz der Flügeldecken der Canthariden zeigen. — Auch kann man die Lösung des Grüns, nach der Behandlung mit Kochsalz und kohlens. Natron, direct mit Jodkalium fällen, worin sie fast unlöslich ist, und nach obigen Methoden reinigen. Die Krystalle sind ein Jodid, das *Dijodmethylat des Rosanilins*, $\Theta_{20}H_{16}(\Theta H_3)_3N_3 . 2\,\Theta H_3J + H_2\Theta$ (über Schwefelsäure getrocknet). Im Vacuum verlieren sie zuerst 1 Mol. Wasser, nehmen aber nach längerer Zeit unter Zersetzung stets an Gewicht ab. Durch Zersetzung mit Chlorsilber unter gelindem Erwärmen der wässerigen Lösung wird das *Chlorid* gebildet, das sich jedoch nicht krystallinisch, sondern nur als grüne, durchsichtige, spröde, glasartige Masse erhalten läfst. Die Lösung liefert mit Platinchlorid einen braunen unkrystallinischen Niederschlag,

(1) Hofmann schlägt vor, in der Fabrikation das Jod durch das billigere Brom zu ersetzen.

Anilinfarbs. das *Platindoppelsalz* $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2\,CH_3Cl . PtCl_4$ (im Vacuum getrocknet). Versetzt man eine wässerige Lösung der Jodverbindung mit wässeriger Pikrinsäurelösung, so entsteht eine dunkelgrüne, scheinbar amorphe, in Wasser fast absolut unlösliche Fällung. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, worin der Niederschlag aufserordentlich schwerlöslich ist, erhält man das *Pikrat* $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2\,(CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3O)$ in wasserfreien Prismen, gelbgrün in durchfallendem Lichte, wie frisch angeätztes Kupfer im reflectirten Lichte glänzend. Das *essigs. Salz* krystallisirt in feinen Nadeln, das *salpeters.* in Prismen. Durch Fällung der Jodverbindung mit essigs. oder schwefels. Zink erhält man eine aus heifsem Wasser in Prismen krystallisirende, trocken bei 100° sich nicht zersetzende Verbindung des *Jodids mit Jodzink.* Auch durch Tanninlösung wird das Jodid gefällt.

Uebergiefst man die durch Liegen im Vacuum veränderten Krystalle mit Wasser, so färbt sich dieses grün, nimmt man dagegen Alkohol, intensiv blau. Entfernt man die grüne wässerige Lösung, so lösen sich die zurückgebliebenen Krystalle in Alkohol mit violetter Farbe. Rascher erfolgt die Umbildung in Violett, wenn man die Krystalle des Jodids der Temperatur des siedenden Wassers, augenblicklich, wenn man sie einer solchen von 130 bis 150° aussetzt. Es bildet sich hierbei das Violett, das Monojodmethylat des Trimethylrosanilins, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3J$ (bei 120° getrocknet) nach der Gleichung :

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2\,CH_3J . H_2O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3J + CH_3J + H_2O.$$

Die neue Jodverbindung läfst sich durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser und Alkohol in langen dünnen Nadeln erhalten. Sie ertheilt Wolle und Seide einen viel blaueren Ton, als das jodwasserstoffs. Trimethylrosanilin. Der Uebergang von Grün in Violett läfst sich leicht vermeiden, sobald man die Abspaltung von Jodmethyl hindert; so können z. B. Krystalle in hermetisch verschlossenen Röhren im Wasserbad ohne Zersetzung erhitzt werden.

Digerirt man die Lösung des Grüns in Holzgeist (in zugeschmolzener Röhre) 2 bis 3 Stunden im Wasserbad, so erhält man eine tiefblauviolette Lösung des *Jodids* $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3J$ und lange cantharidengrüne Nadeln des *Trijodmethylats* $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 3\,CH_3J$. Sie sind selbst in siedendem Alkohol aufserordentlich schwer löslich und werden aus Methylalkohol, in dem sie etwas leichter löslich sind, umkrystallisirt. Die Verbindung bildet sich auch zuweilen bei directer Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin; ihre Lösung färbt Violett mit vorwaltendem Stich ins Blaue. Die Bildung aus Grün geht glatt nach folgender Gleichung vor sich :

Anilingrün.

Anilingrün	Schwerlösl. Violett	Leichtlösl. Violett

$$2[C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2CH_3J] = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 3CH_3J + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3J.$$

Bei nicht genauer Einhaltung der Vorschriften zur Darstellung des Jodgrüns bildet sich oft als farbloses Nebenproduct das Jodid eines octomethylirten Leucanilins. Es läfst sich leicht dadurch trennen, dafs man das Product der Reaction mehrfach mit heifsem Alkohol auszieht und den Rückstand in warmem Wasser löst, wobei die in Alkohol schwer löslichen Violette zurückbleiben, während die farblose Substanz in Lösung geht. Durch Abdampfen der wässerigen Lösung erhält man das Jodid in Krystallen (zuweilen in zolllangen lichtgelben prismatischen), die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Der Leichtoxydirbarkeit halber mufs es im Vacuum getrocknet werden. Die Zusammensetzung ist :

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_5N_3 . 3\,CH_3J . H_2O.$$

Versetzt man die durch Chlorsilber entjodete Lösung mit Platinchlorid, so erhält man als Niederschlag das hellgelbe undeutlich krystallinische Platindoppelsalz :

$$2\,[C_{20}H_{16}(CH_3)_5N_3 . 3\,CH_3Cl] . 3\,PtCl_4 . 2\,H_2O$$

(vacuumtrocken). Dasselbe Jodid erhält man durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Th. Leucanilin, $2^1/_2$ Th. Jod-

Anilingrün. methyl und 2 Th. Methylalkohol im Autoclaven auf 100°. Beim Oeffnen entweicht viel Gas und man hat zwei Schichten, die untere Jodmethyl, die obere eine methylalkoholische Lösung des farblosen Jodids. — Behandelt man die gelinde erwärmte Lösung des Jodids mit Silberoxyd, so entsteht eine farblose, stark alkalische, Kohlensäure aus der Luft anziehende und Metalloxyde fällende Flüssigkeit, welche sich selbst in Gegenwart von Natronlauge stundenlang ohne Zersetzung im Sieden erhalten und schliefslich zu einem Syrup eindampfen läfst. Sie liefert wieder das Jodid und das Platindoppelsalz, enthält also die freie Base :

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_5N_3 \,.\, 3\, CH_3OH.$$

Die Oxydation des Jodids erfolgt nur schwierig, am Schnellsten und Besten, wenn man es an freier Luft auf 120° erhitzt; der Rückstand löst sich mit violetter Farbe in Alkohol. Ersetzt man den atmosphärischen Sauerstoff durch Oxydationsmittel, selbst schwächere, so geht die Oxydation weiter, es entsteht eine grüne Farbe, die aber bald in Gelb übergeht.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des grünen Jodids in Wasser oder Alkohol mit Kali- oder Natronlauge oder mit Ammoniak, so erhält man einen sich rasch harzartig zusammenballenden Niederschlag, der sich auf Zusatz von viel Wasser zu einer Anfangs schieferblauen, später farblos werdenden Flüssigkeit löst, die sich auf Zusatz von Essigsäure grün färbt. Die Natronlösung zersetzt sich bei längerem Stehen. Auch die alkoholischen Lösungen der beiden Violette (in Wasser sind sie nahezu unlöslich) werden durch Alkalien entfärbt; die Lösungen trüben sich auf Zusatz von Wasser, da die in Wasser unlöslichen Basen weifs niedergeschlagen werden. — Die aus Grün niedergeschlagene harzartige Masse wird bald hart und porös; sie läfst sich dann zu einem rothbraunen Pulver zerreiben, dem man durch Natronlauge das Jod entziehen kann. Löst man das in Alkohol aufserordentlich schwer lösliche Pikrat

in ammoniakalischem Alkohol, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus der durch Natron die Base sich abscheiden läfst. Die so gewonnene Base diente zur Darstellung des erwähnten Acetats und Nitrats.

Für die Aethylreihe gilt dasselbe, wie für die Methylreihe, nur erfolgen die Reactionen langsamer und weniger präcis; auch sind die Producte minder krystallinisch. Die grüne Farbe der dem Methyljodgrün entsprechenden Aethylbase hat einen Stich ins Gelbe.

Chrysanilin.

Erhitzt man, nach A. W. Hofmann (1), eine Lösung von reinem *Chrysanilin* (1 Mol.) in Methylalkohol mit Jodmethyl (4 Mol.) 5 bis 6 Stunden im Wasserbad, so erhält man glänzende Nadeln des *Trimethylchrysanilindihydrojodats*, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 . 2HJ$. Sie werden mit siedendem Alkohol gewaschen, in dem sie nahezu unlöslich sind, und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so schöne Nadeln von einer zwischen Orangegelb und Carmoisinroth liegenden Farbe, deren Lösung Seide und Wolle tief orangegelb mit einem Stich ins Scharlachrothe färbt. Versetzt man die heifs gesättigte wässerige Lösung mit überschüssigem Ammoniak, so wird sie lichtgelb und scheidet beim Erkalten verfilzte gelbe Nadeln des Monohydrojodates $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 . HJ$ aus. Erhitzt man dagegen diese lichtgelbe Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden, so färbt sie sich unter Ammoniakentwickelung wieder orangeroth und es bildet sich wieder das Dihydrojodat. Durch Fällen der Mutterlaugen von beiden Jodbestimmungen, nach Entfernung des Silbers mittelst Salzsäure, mit Platinchlorid, erhielt Er in beiden Fällen schön verfilzte Nadeln des *Platinsalzes* $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 . 2HCl . PtCl_4$. Erwärmt man die Lösung eines der Salze mit Silberoxyd, so erhält man

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 378; Zeitschr. Chem. 1869, 633; Chem. Centr. 1869, 695; J. pr. Chem. CVII, 458; Bull. soc. chim. [2] XIII, 69.

Chrysanilin. die freie Base. Sie ist ein braungelbes amorphes Pulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Das *Trimethylchrysanilin* bildet mit Säuren wohlkrystallisirte Salze, meist sehr löslich, wie das chlor- und bromwasserstoffsaure. Das Nitrat und das Pikrat (1) sind schwer lösich, durch Schönheit ausgezeichnet.

Mit Jodäthyl erhält man analog das *Triäthylchrysanilindihydrojodat* $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3 . 2HJ$ (bei 100° getrocknet). Unter der Luftpumpe getrocknet, enthalten die Krystalle $1^1/_2$ Mol. Wasser. Das entsprechende Hydrochlorat giebt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes, in Wasser nur wenig lösliches *Platindoppelsalz* $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3 . 2HCl . PtCl_4$. — Auch das *jodwasserstoffs. Triamylchrysanilin* wurde dargestellt. — Auch die phenylirten Abkömmlinge des Chrysanilins existiren. Chrysanilin entwickelt mit einem Ueberschufs von Anilin und Essigsäure, bis zum Siedepunkt des ersteren erhitzt, Ammoniak, und es bildet sich eine tiefbraune Lösung. Entfernt man das Anilin nach Zusatz von Alkali mittelst Wasserdampf, so läfst sich aus dem tiefbraunen Rückstand ein in vierseitigen Tafeln krystallisirendes Hydrochlorat darstellen.

Naphtalinroth. A. W. Hofmann (2) berichtet über das *Naphtalinroth* (3) von Clavel (Magdalaroth der Engländer). Das Material erhielt Er zuerst von Scheurer-Kestner, und reinigte es durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Es ist ein *salzs. Salz* $C_{30}H_{24}N_3OCl$, vielleicht $C_{30}H_{21}N_3 . HCl + H_2O$, das in grünen metallisch glänzenden Nadeln krystallisirt,

(1) Das Chrysanilin bildet zwei Pikrate. Das schwerer lösliche Dipikrat $C_{20}H_{17}N_3 . (C_6H_3(NO_2)_3O)_2$ erhält man in rubinrothen Nadeln, wenn man ein Chrysanilinsalz mit Pikrinsäurelösung in Wasser fällt, den Niederschlag (nach dem Auswaschen) in Alkohol löst, die kalt gesättigte Lösung mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung in Alkohol vermischt und stehen läfst. Es hält bei 100° 1 Mol. Wasser zurück; bei 110° wird es wasserfrei. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 374, 412; Zeitschr. Chem. 1869, 632, 694; Chem. Centr. 1869, 689; J. pr. Chem. CVII, 449; Bull. soc. chim. [2] XIII, 95. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 991.

mit tiefrother Farbe reichlich in heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich; in Weingeist ist es löslich und wird durch Aether daraus als braunes Pulver gefällt. Die verdünnte weingeistige Lösung fluorescirt stark. Durch Kochen mit Natronlauge oder Ammoniak wird ihm das Chlor nicht entzogen, durch Silberoxyd langsam. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es reichlich Salzsäure. Mit Platinchlorid bildet es ein *Doppelsalz*

Naphtalinroth.

$$C_{60}H_{48}N_6O_2PtCl_4 = 2\,(C_{30}H_{21}N_3 : HCl) + PtCl_4 + 2\,H_2O$$

(bei 100° getrocknet). Das *pikrins. Salz* entspricht der Formel :

$$C_{30}H_{21}N_3 . C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O.$$

Ob das in allen Salzen angenommene Krystallwasser nicht vielmehr zur Constitution gehört, ist noch unentschieden.

Bei der Darstellung des Naphtalinroths entsteht zunächst aus Naphtylamin *Azodinaphtyldiamin* (1) $C_{20}H_{15}N_3$; dieses geht bei weiterer Einwirkung von Naphtylamin in *Naphtalinroth* über, wofür Hofmann folgende Gleichung giebt :

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_9N = C_{30}H_{21}N_3 + H_3N.$$

Mit Jodäthyl und Jodmethyl liefert das Naphtalinroth gut krystallisirte Farbstoffe.

Kresylpurpursäure.

In der nämlichen Weise, wie Hlasiwetz und fast gleichzeitig Baeyer (2) die *Isopurpursäure* durch Reduction der Pikrinsäure mittelst Cyankalium erhielten, stellt E. v. Sommaruga (3) aus Trinitrokresylsäure die homologe *Kresylpurpursäure* dar. Das trinitrokresyls. Ammoniak kommt ziemlich rein im Handel vor (4). Beim Zusammen-

(1) Jahresber. f. 1863, 431. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 458. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 140; Zeitschr. Chem. 1870, 657; Bull. soc. chem. [2] XIII, 453. — (4) Anilingelb, Jaune anglais, auch Jaune Victoria genannt. Dieselben Namen werden auch für das Martiusgelb gebraucht.

Kresylpurpursäure. bringen seiner heiſsen Lösung mit warmer Cyankaliumlösung erhält man sofort eine tief purpurbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen krümliche Krystallgruppen krustenartig ansetzen. Dieses *Kalisalz* der *Kresylpurpursäure* $\mathrm{G_9H_6N_5K\Theta_6}$ (bei 100⁰ getrocknet), durch Umkrystallisiren gereinigt, gleicht im Aeuſseren dem der Phenylpurpursäure (Isopurpursäure) und giebt, wie dieses, eine fast rein purpurroth gefärbte Lösung. Im trockenen Zustande rasch erhitzt, verpufft es. Ein Gemisch concentrirter Lösungen des Kalisalzes mit Salmiak setzt beim Stehen eine undeutliche dunkelbraune Krystallisation des *Ammoniaksalzes* $\mathrm{C_9H_6N_5(NH_4)\Theta_6}$ ab. An äuſserer Schönheit steht es dem phenylpurpurs. Salze nach. Es zersetzt sich in höherer Temperatur leichter wie dieses. Das *Kalksalz* $\mathrm{G_9H_6N_5Ca\Theta_6}$, aus dem Kalisalz mittelst Chlorcalcium dargestellt, bildet kleine dunkle matte Kryställchen, die beim Drucke grünen Metallglanz annehmen. Das *Barytsalz* $\mathrm{G_9H_6N_5Ba\Theta_6}$ (bei 100⁰ getrocknet) ist ein dichter lichtrothbrauner Niederschlag, der sich auf einem Filter mit kaltem Wasser auswaschen läſst. Es verpufft mit grünem Lichte. Die Salze des Silbers und Blei's sind dunkelbraune Niederschläge. Die freie Säure konnte nicht dargestellt werden. Baeyer gab der Isopurpursäure (nach v. Sommaruga besser Phenylpurpursäure genannt) die Formel

$$\mathrm{G_8H_5N_5\Theta_5 = G_6H_2(N\Theta_2)_2(NCy_2)\,.\,\Theta H},$$

Hlasiwetz dagegen $\mathrm{C_9H_5N_5\Theta_6}$. Das bei 100⁰ getrocknete, von Hlasiwetz untersuchte phenylpurpurs. Kali müſste demnach noch 5,90 pC. Wasser enthalten, aber nach Barth rührt der beim Erhitzen über 150⁰ fortwährend auftretende Gewichtsverlust von einer Zersetzung her, was auch v. Sommaruga bestätigt. Der phenylpurpurs. Kalk erleidet nach Barth selbst bei 130 bis 140⁰ keinen nennenswerthen Wasserverlust, und das zuvor bei 100⁰ getrocknete Ammoniaksalz der Phenylpurpursäure hatte, nach v. Sommaruga, bei 125⁰ noch gar keinen

Gewichtsverlust erlitten. Ueber 170° erhitzt verpuffte die Substanz. Das kresylpurpurs. Kali zersetzt sich schon beträchtlich beim Erhitzen bis nur 130°. Man hat hiernach die Bildungsgleichung anzunehmen :

$$C_7H_5N_3O_7 + 3\,CNK + 2\,H_2O = C_9H_6KN_5O_6 + CO_3K_2 + NH_3.$$

Neben kresylpurpurs. Kali entsteht hierbei eine zweite, in Wasser viel schwerer lösliche Verbindung. Sie ist dunkelviolett bis schwarzblau und durch Behandeln mit Säuren scheidet sich ein eben so gefärbter reiner Farbstoff ab. Aus reiner Pikrinsäure entsteht dieser Körper nicht.

Amarin. P. Groth (1) hat die Krystalle des *schwefels. Amarins* $(C_{21}H_{19}N_2)_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$ näher untersucht; es bildet *monokline* Combinationen von ∞P, $\infty P\infty$; $\infty P\infty$; $P\infty$; $0P$; $a : b : c = 0{,}8537 : 1 : 0{,}8531$. Axenwinkel 97° 12',5. Obgleich wenig verschieden von einem rhombischen Octaëder, zeigte die optische Untersuchung (indem die optische Axenebene in keiner der drei Hauptaxenebenen jenes scheinbaren rhombischen Octaëders liegt), dafs sie monoklinisch sind.

Beim Erhitzen auf 150° verliert das bei 110° getrocknete Salz nicht an Gewicht, verliert aber seine Löslichkeit in Wasser.

Pyridin. Th. Anderson (2) hat bei der Untersuchung der Einwirkung des Natriums auf *Pyridin* ähnliche Resultate erhalten, wie das *Picolin* bei gleicher Behandlung sie Ihm früher (3) gegeben hatte. Es entwickelt sich bei dem Erhitzen von trockenem Pyridin mit ($^1/_5$ seines Gewichts) Natrium zum Kochen nur wenig Wasserstoff, und nach längerer Einwirkung erstarrt die Masse harzartig, während das meiste Natrium unverändert bleibt und mechanisch entfernt werden kann. Beim vorsichtigen Eintragen in

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 122. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 406; Zeitschr. Chem. 1870, 37; Chem. Centr. 1870, 10; Bull. soc. chim. [2] XIII, 468. — (3) Jahresber. f. 1857, 395.

Pyridin. Wasser erhält man neben Natronlauge ein dickes braunes Oel, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Wasserstoffstrom destillirt, zuerst unverändertes Pyridin, sowie ein leichtes Oel, dann aber ein dickes schweres Oel nebst Krystallen der als *Dipyridin* bezeichneten Base liefert. Zuletzt treten als Zersetzungsproducte wieder leicht flüchtige Basen auf und es bleibt ein verkohlter Rückstand. Durch Rectification des Destillats und Abkühlen in einer Kältemischung wurde das Dipyridin möglichst vollständig abgeschieden und durch Pressen zwischen Papier, sowie Krystallisation aus Wasser und Weingeist gereinigt. Einfacher erhält man es, wenn man Natriumstücke, ohne zu erwärmen, einige Tage in Pyridin legt. Sie überziehen sich dabei mit einer schwarzen Kruste, welche man abnimmt, mit Pyridin wascht und in Wasser wirft. Das sich hierbei abscheidende dunkle Pulver verwandelt sich, wenn es mit Wasser gewaschen, der Luft ausgesetzt wird, in schneeweifse Krystalle von Dipyridin. Dieses schmilzt bei 108° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es verdampft langsam bei 100° und sublimirt in höhererTemperatur unverändert. In heifsem Wasser ist es reichlich löslich, wenig in der Kälte; Weingeist oder Aether lösen es leicht, namentlich in der Wärme. Es ist geruchlos. Seine wässerige Lösung fällt Kupfersalze bläulichweifs, Sublimat und salpeters. Silber weifs. Besonders characteristisch ist sein Verhalten gegen Ferro- und Ferridcyankalium. Mit ersterem giebt die salzs. Lösung zuerst einen blassen Niederschlag, der schnell in indigblaue Krystallnadeln sich verwandelt. Diese lösen sich beim Kochen zu einer dunkel purpurnen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder blaue Krystalle abscheidet. Ferridcyankalium fällt salzs. Dipyridin zunächst nicht, aber beim Stehen scheiden sich glänzende schwefelgelbe Krystalle ab.

Die Analyse des Dipyridins ergab nahezu die Zusammensetzung des Pyridins (gefunden 75,9 pC. Kohlenstoff und 5,9 pC. Wasserstoff); die im Bleibad ermittelte Dampf-

dichte wurde zu 5,92 gefunden. Der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ entspricht die Dampfdichte 5,46. Pyridin.

Das *salzs. Dipyridin* $C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl$ krystallisirt in platten Nadeln, die namentlich in warmem Wasser leicht löslich sind. Das *schwefels. Dipyridin* $C_{10}H_{10}N_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$ bildet nadelförmige zerfliefsliche Krystalle, kaum löslich in Weingeist. *Salpeters. Salz*, $C_{10}H_{10}N_2 . 2HNO_3$, blafsgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Das *Platindoppelsalz* $C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl, PtCl_4$ ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. Setzt man salzsäurehaltiges Chlorzink zu Dipyridin, so bilden sich nach einiger Zeit, besonders auf Zusatz von Weingeist und Aether, prismatische Krystalle $C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl . ZnCl_2$, die in 8 Th. Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Das Doppelsalz mit *salpeters. Silber* krystallisirt aus der kochenden Lösung in glänzenden Nadeln; die Zusammensetzung war nicht constant.

Das Dipyridin gab beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° farblose spiefsförmige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Behandlung mit Chlorsilber wurde daraus das Chlorid und weiter durch Platinchlorid ein *Doppelsalz* $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ in schwerlöslichen rothen Nadeln erhalten. Die aus der Jodäthylverbindung durch Silberoxyd abgeschiedene Ammoniumbase bildete eine stark alkalische Lösung von dunkler Farbe, die beim Verdampfen nicht krystallisirte. Auf Zusatz von Brom scheidet das salzs. Dipyridin ein weifses Pulver ab, das in Wasser unlöslich, aus heifsem Alkohol in Nadeln, $C_{10}H_8Br_2N_2$, krystallisirt. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften.

Neben dem Dipyridin traten bei der Behandlung des Pyridins mit Natrium noch ein schwer flüchtiges, dickes Oel und leichter flüchtige dünnflüssige Oele auf. Ersteres zeigte nahezu die Zusammensetzung des Pyridins; es bildet meist unkrystallinische Salze und ist vielleicht nur die amorphe Modification des Dipyridins. Das leichte Oel ist

ein Gemenge, welches zwischen 107 und 182° siedet. Alle Portionen enthalten mehr Wasserstoff als die Basen der Pyridinreihe, und scheinen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-3}N$ zu entsprechen.

Picolin. A. Baeyer (1) fand, dafs in dem bei der trockenen Destillation von Acroleïnammoniak entstehenden wässerigen ammoniakalischen Destillat sich eine beträchtliche Menge *Picolin* findet. Man behandelt die Flüssigkeit mit chroms. Kali und Schwefelsäure und erhält auf Zusatz von Kalihydrat eine obere Oelschicht von Picolin. Es besitzt die Eigenschaften des aus Thieröl und Steinkohlentheer gewonnenen Picolins und bildet sich aus Acroleïn und Ammoniak nach der Gleichung :

$$2\,C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N + 2\,H_2O,$$

wobei sich intermediär Acroleïnammoniak bildet.

Das *Platindoppelsalz* $(C_6H_8NCl_3)_2Pt + H_2O$ krystallisirt monoklinisch; Axenverhältnifs a : b : c = 0,9089 : 1 : 6641; Axenwinkel 81°7'. Beobachtete Flächen ∞P; $\infty P\infty$; $0P$; P. Das *Goldsalz* $C_6H_8NCl_4Au$ krystallisirt wasserfrei in dünnen gelben Nadeln.

Die von Claus erhaltene ölige Base ist vielleicht isomer mit dem Picolin; sein Platindoppelsalz war aber vermuthlich Picolinplatinchlorid.

Das Picolin wird auch erhalten, wenn man Tribromallyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit erhitzt :

Tribromallyl Dibromallylamin

$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = N(C_3H_4Br)_2H + 4\,HBr$$

$$N(C_3H_4Br)_2H = NC_6H_7 + 2\,HBr.$$

Zuerst wurde Tribromallyl mit dem sechsfachen Volum weingeistigem Ammoniak auf 120°, dann noch weiter drei

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 355, 398; Zeitschr. Chem. 1869, 570, 689; Chem. Centr. 1870, 14; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLV, 281.

Tage auf 250° erhitzt. Nach Abscheidung der flüchtigen Basen mit Kalihydrat und Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches in seiner Zusammensetzung dem Picolinplatinchlorid sich näherte, äufserlich aber verschieden davon sich zeigte.

Das von E. Ador und A. Baeyer entdeckte (1) Aldehydin $C_8H_{11}N$ ist, wie die Verf. jetzt angeben, ohne Zweifel ein Homologes des Picolins, wie *Collidin*. Es entsteht wohl unmittelbar aus dem Oxytetraldin von Schiff, welches wieder durch Vereinigung von 2 Mol. Crotonaldehyd mit Ammoniak entstanden ist.

Chinolin.

N. Lubavin (2) untersuchte das *Cinchonin-Chinolin;* Er stellte es nach der Vorschrift von Williams (3) dar und benutzte den zwischen 215 und 245° übergehenden Antheil. Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht auf Chinolin, beim Erhitzen bildet sich ohne Wasserstoffentwickelung ein sehr unbeständiger rother Körper. Wenn man den Ueberschufs von Kalium wegnimmt und die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man einen braunen amorphen unlöslichen Körper. Von siedender gewöhnlicher Salpetersäure wird Chinolin nicht zersetzt, auch nicht von rauchender in der Kälte, beim Erhitzen tritt starke Entwickelung rother Dämpfe ein und es scheidet sich auf Wasserzusatz ein gelber amorpher Körper aus. Saures chroms. Kali und Schwefelsäure scheinen das Chinolin beim Erhitzen nicht anzugreifen; nach dem Erkalten scheiden sich characteristische goldgelbe Nadeln von saurem chroms. Chinolin aus. Schmelzendes Kali giebt damit eine grünblaue, bei längerem Erhitzen dunkelviolette, unbeständige Färbung, die beim Auflösen in Wasser oder beim Zer-

(1) Jahresber. f. 1868, 728. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 400; Zeitschr. Chem. 1869, 690; Chem. Centr. 1870, 22; Bull. soc. chim. [2] XIII, 170; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLV, 311. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 735.

Chinolin. fliefsen der Schmelze unter Abscheidung eines braunen amorphen Körpers verschwindet. Die Färbung entsteht stets, wenn man ein Derivat des Chinolins mit Alkalien und alkalischen Erden schmilzt; selbst bei Cinchonin liefs sie sich zuweilen durch Kali erzielen.

Die *Sulfochinolinsäure* $N€_9H_6 . S\Theta_3H$ bildet sich beim Erhitzen von Chinolin mit concentrirter oder besser mit rauchender Schwefelsäure. Man übergiefst Chinolin vorsichtig mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure und erhitzt einige Tage im Wasserbad, bis ein Tropfen der Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine Trübung mit Natronlauge giebt. Ein Theil des Chinolins bleibt selbst bei vierzigstündigem Erhitzen unangegriffen. Man erhält so eine undurchsichtige braune, merklich dicker gewordene Flüssigkeit, die in viel Wasser gegossen und mit Barythydrat übersättigt wird. Das Filtrat wird concentrirt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne verdampft. Der *sulfochinolins. Baryt* scheidet sich theils als Kruste auf der Oberfläche, theils auf dem Boden aus. In feuchtem Zustand ist er weifs, nach dem Trocknen braungelb, wird jedoch nach dem Waschen der zerriebenen Masse mit kaltem Wasser wieder weifs. Das nochmals in kochendem Wasser gelöste und durch starkes Eindampfen abgeschiedene Salz hatte die Zusammensetzung $(N€_9H_6S\Theta_3)_2Ba$. Es läfst sich auf 250° erhitzen, ist selbst in heifsem Wasser schwer löslich und scheidet sich stets beim Eindampfen amorph aus. Zur Darstellung der *Sulfochinolinsäure* wird die ursprüngliche Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das gelbe saure Filtrat bis zum Beginn der Krystallisation concentrirt. Die Säure bildet grofse, gut ausgebildete Krystalle $N€_9H_6S\Theta_3H$, die fast farblos, stark lichtbrechend, glänzend, hart, luftbeständig sind und kein Krystallwasser enthalten. Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser oder in concentrirter Salzsäure löslich, in heifsem

Alkohol auch besser als in kaltem, unlöslich in Aether. Sie zeigt, wie auch andere Chinolinabkömmlinge, Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen. Die wässerige Lösung röthet Lackmus und treibt in der Kälte sehr langsam Kohlensäure aus kohlens. Baryt aus; das gebildete Barytsalz hat wieder amorphes Aussehen (1). Die wässerige Lösung der Säure wird durch neutrales essigs. Blei erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt; der körnige weiſse Niederschlag von *sulfochinolins. Blei* wird auch mit basisch-essigs. Blei erhalten. Mit Ammoniak neutralisirte Sulfochinolinsäure fällt salpeters. Silber nicht; beim Stehen bildet sich aber allmälig ein weiſser, aus dünnen seideartigen Nadeln bestehender Niederschlag. Die Säure verträgt ziemlich hohe Temperatur; beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie unter Bräunung, verkohlt, wobei zuerst saure Dämpfe und dann Chinolingeruch auftreten. Beim Kochen mit Salpetersäure wird sie nicht sichtlich angegriffen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sie Chinolin, und wenn die Schmelze mit Wasser behandelt wird, scheidet sich ein unlöslicher, brauner, amorpher Körper aus, der von Säuren gelöst, von Alkalien wieder gefällt wird. Die ursprüngliche Masse entwickelt, mit Säuren übergossen, etwas schweflige Säure. Sulfochinolinsäure mit Kalk oder sulfochinolins. Baryt mit Barythydrat vorsichtig erhitzt, geben die blaugrüne Färbung.

Chinolin.

Erhitzt man 1 At. Sulfochinolinsäure mit 6 At. Brom und etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren etwa 25 Stunden im Wasserbad, so zersetzt sich die Säure in Schwefelsäure und gebromte Chinoline, die sich als fester gelbbrauner Körper abscheiden. Ein Theil dieser Masse ist körnig, dicht, der andere sehr locker, leicht, von hellerer

(1) *Sulfocinchonins. Baryt* verwandelt sich bei mehrwöchentlichem Verweilen in seiner Mutterlauge in groſse, gut ausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System anzugehören scheinen.

Chinolin. Farbe. Sie sind beide unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, besser in heifsem Alkohol, lassen sich jedoch leicht mechanisch trennen. Das dichtere Product (der gröfsere Theil) wurde mit Wasser von anhaftendem Brom befreit und in einer ungenügenden Menge heifsen Alkohols gelöst. Es schieden sich krystallinische Warzen aus, die (bei 100° getrocknet) nach der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zwischen Tri- und Tetrabromchinolin in der Mitte stehen, keinen Schwefel, aber viel Brom enthalten. Sie schmolzen bei 147 bis 150° und waren unlöslich in Wasser und Natronlauge, wurden von letzterer beim Kochen nicht angegriffen; sie lösen sich in concentrirter Salzsäure und werden durch Wasser wieder ausgefällt.

Flüssiges Brom reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Chinolin oder die wässerige Lösung des salzs. Salzes, doch sind die entstehenden Producte unkrystallisirbar. Besser geht die Reaction bei Einwirkung von Bromdämpfen vor sich. Am Besten stellt man in einen Exsiccator ein Uhrglas mit etwa 3 Grm. Chinolin und ein kleines Becherglas mit 6 Grm. Brom. In zwei Tagen ist das Brom verschwunden, das Chinolin hat sich theils in eine dunkelrothe syrupartige Masse, theils in braune Krystalle verwandelt. Dieses Product, wohl ein Additionsproduct, riecht stark nach Brom, bildet mit Wasser ein unlösliches dickes Oel, während das Wasser gelbe Farbe und Bromgeruch annimmt. Mit schwefliger Säure kann man viel, doch nicht alles Brom entfernen, eben so mit Natronlauge, die kein Chinolin daraus abscheidet. Salzsäure löst es nicht. — Man behandelt es zur Darstellung des *Tribromchinolins*, $N\Theta_9H_4Br_3$, mit Alkohol. Es löst sich fast völlig mit rother Farbe und beim Stehen scheidet sich das Tribromchinolin in seideartigen weifsen lockeren Nadeln aus. Es schmilzt bei 173 bis 175° und gesteht nach dem Erkalten in langen, strahlig gruppirten Nadeln. Beim Erhitzen verdampft es nach vorherigem Schmelzen vollständig ohne Zersetzung mit schwachem, entfernt an Chinolin

erinnerndem Geruch. Es löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Concentrirte Salz- und Schwefelsäure lösen es mit Leichtigkeit, Wasser oder Natron fällen es als lockere krystallinische Masse. Wässeriges wie alkoholisches Kali sind ohne Einwirkung, eben so Silberoxyd. Mit Kali giebt es die blaugrüne Färbung; von siedender concentrirter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt.

Chinolin.

Bei der Darstellung des Chinolins aus Cinchonin bildet sich, aufser Ameisensäure, auch *Buttersäure*. — Cinchonin giebt mit der zwanzigfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1,7 und etwas amorphem Phosphor auf 250° erhitzt, eine sehr dicke ölige Base mit characteristischem Geruch, die über dem Siedepunkte des Quecksilbers unzersetzt übergeht.

M. v. Vintschgau (1) beschreibt zwei Verbindungen des Tyrosins mit Quecksilberoxyd. Die *eine* wird erhalten, wenn eine kalt gesättigte Tyrosinlösung zum Kochen erhitzt und vorsichtig mit einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd versetzt wird, so dafs kein Niederschlag entsteht; beim langsamen Erkalten entstehen kleine, unter dem Mikroscop als doppelt-vierseitige Pyramiden sich darstellende Krystalle von der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO_3 + 2HgO + 2H_2O$. In kaltem Wasser sind sie schwer löslich; durch kochendes Wasser werden sie, ohne die Zusammensetzung zu ändern, in feine Nadeln verwandelt. Bei 100° verlieren sie kein Wasser, bei 170° färben sie sich dunkel und verlieren an Gewicht. Eine *zweite* Verbindung erhält man in Gestalt eines gelben amorphen Niederschlags, wenn man die kochende Tyrosinlösung mit mehr salpeters. Quecksilberoxyd versetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{11}NO_3 + 3HgO$

Tyrosin.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 276; Chem. Centr. 1869, 858.

Tyrosin. $+ H_2O$. Sie beginnt erst bei 120° Wasser zu verlieren. Durch Auflösen dieses Niederschlages in warmer verdünnter Salpetersäure erhält man beim Erkalten einen weifs-röthlichen krystallinischen Niederschlag, der bei 100° getrocknet der Formel $C_9H_{11}NO_3 + 2HgO + H_2O$ entspricht. Alle diese Niederschläge färben sich mit salpetriger Säure beim Erwärmen roth.

Nach der Angabe von W. Gintl (1) giebt eine mit Platinchlorid versetzte Lösung von salzs. Tyrosin beim Verdunsten im Vacuum über Aetzkalk kleine krümliche Krystalle eines *Platindoppelsalzes,* welche durch Abpressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit ziemlich nahe der Formel $(C_9H_{11}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$ entsprachen. Sie sind zerfliefslich, in Alkohol, in Aether und in Wasser sehr leicht löslich.

L. Barth (2) theilt mit, dafs das durch Erhitzen von Tyrosin dargestellte sog. *Aethyloxyphenylamin* (3) beim Erhitzen mit Kalihydrat unter Aufschäumen Ammoniak entwickelt und dafs hierauf Schwefelsäure *Paraoxybenzoësäure* (Schmelzpunkt 210 bis 211°) abscheidet. Er giebt ihm daher die Formel :

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_4.NH_2\end{cases}$$

und betrachtet das Tyrosin als eine Oxyphenylamidopropionsäure.

J. L. W. Thudichum und J. A. Wanklyn (4) haben das Tyrosin verschiedenen Einwirkungen unterworfen. Chroms. Kali und verdünnte Schwefelsäure zerstören es völlig unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure und Bildung einer sehr kleinen Menge von Ameisensäure.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 116; Zeitschr. Chem. 1869, 669; J. pr. Chem. CVIII, 45. — (2) In der S. 581 angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1865, 370. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 277; J. pr. Chem. CVIII, 45; Zeitschr. Chem. 1869, 669; Chem. Centr. 1869, 648; Bull. soc. chim. [2] XIII, 466.

Tyrosin.

Ist dabei nur wenig Schwefelsäure (z. B. auf 3 Grm. Chromsalz 1 CC. concentrirte Säure), so entsteht ein brauner, etwas gelblich-grüner amorpher Niederschag, der in Wasser und Essigsäure unlöslich, in concentrirter Salzsäure allmälig ohne Chlorentwickelung löslich ist. Die Analyse führte zu der Formel $G_9H_{17}NGr_2\Theta_{18}$, welche die Verf. in $G_9H_{11}N\Theta_{12}$, $Gr_2\Theta_3$, $3H_2\Theta$ auflösen. Der durch Erwärmen einer Tyrosinlösung mit einer Mischung von salpeters. Quecksilberoxydul und -oxyd in Gegenwart von salpetriger Säure erhaltene rothe Niederschlag wurde nach dem Trocknen bei 110° analysirt und lieferte hierbei der Formel $G_9H_9(2N\Theta_2)_2N\Theta_3Hg_2$ nahe kommende Werthe.

Thudichum und Wanklyn bezweifeln ferner die Existenz des Dinitrotyrosins, und glauben vielmehr dem von Städeler (1) so bezeichneten Körper die Formel $G_9H_{10}(N\Theta_2)N\Theta_6$ beilegen zu dürfen (Städeler hat keine Stickstoffbestimmung ausgeführt, und die Analysen stimmen mit beiden Formeln nahezu überein). Bei der Wiederholung der Versuche von Städeler erhitzten Sie salpeters. Nitrotyrosin mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., verdünnt mit dem gleichen Gewicht Wasser auf dem Dampfbad, verdampften die Lösung und zogen den Rückstand mit Wasser aus. Die gelöste Säure wurde mit kohlens. Kalk gesättigt, worauf beim Stehen das Kalksalz des sog. Dinitrotyrosins in schönen orangegelben Krystallen sich abschied. Eine Stickstoffbestimmung (ausgeführt mit 0,0663 Grm. Substanz, woraus 2,27 CC. Stickstoff und 1,99 CC. Stickoxyd bei 0° und 760 MM. erhalten wurden) ergab darin 6,08 pC. Stickstoff. Diese Zahl nähert sich derjenigen, welche sich aus der Formel $G_9H_8Ga(N\Theta_2)N\Theta_6 + 3H_2\Theta$ berechnet.

Durch Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt) in ein Gemenge von

(1) Jahresber. f. 1860, 576.

Tyrosin und Wasser erhielten Sie kein sog. Dinitrotyrosin; die Lösung gab einen chokoladebraunen Bleiniederschlag. Jodäthyl wirkte bei 100° nicht auf Tyrosin ein; eben so wenig geschah diefs durch Jodwasserstoffsäure bei 130°. Sie schliefsen hieraus, dafs das Tyrosin keinen mit Stickstoff verbundenen Wasserstoff und kein Hydroxyl enthalte.

Superjodide. S. M. Jörgensen (1) studirte die Bildung von Superjodiden der Alkaloïde. Sie wurden durch Fällen der salzs. Salze in neutraler oder saurer Lösung mit Jod in Jodkalium gebildet. — *Morphintetrajodid* $C_{17}H_{19}NO_3 . HJ_4$ wird krystallinisch gefällt, wenn die wässerige Lösung des Morphinsalzes einen Ueberschufs von Jodkalium enthält. Es kann nicht aus Alkohol, sondern aus starker Jodkaliumlösung umkrystallisirt werden. *Codeïntrijodid* und *Papaverintrijodid* [Anderson (2)] enthalten Jodwasserstoff; sie sind $C_{18}H_{21}NO_3 . HJ_3$ und $C_{20}H_{21}NO_4 . HJ_3$.

Wendet man bei der Fällung von Codeïnsalzen grofsen Ueberschufs von Kaliumsuperjodid an, so bildet sich ein *Pentajodid* $C_{18}H_{21}NO_3 . HJ_5$, das aber schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol sich in Trijodid verwandelt. *Narceïnsesquijodid* $(C_{23}H_{29}NO_9)_2 . H_2J_8$ wird gebildet, wenn man eine Lösung von salzs. Narceïn, die so mit Wasser verdünnt ist, dafs sie durch Kaliumsuperjodid nicht gefällt wird, mit diesem mischt und lose bedeckt mehrere Wochen stehen läfst. Es bildet feine Nadeln. *Narceïntrijodid* $C_{23}H_{29}NO_9 . HJ_3$ wird nach langer Zeit aus der mit Jod versetzten alkoholischen Lösung des Superjodids in schönen Nadeln ausgeschieden. *Narcotintrijodid* $C_{22}H_{23}NO_7 . HJ_3$ wird am Sichersten dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung von Narcotin mit Salzsäure versetzt, die berechnete Menge Kaliumsuperjodid hinzufügt und endlich Wasser, bis bleibende Trübung eintritt. Beim Umrühren

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 460; Zeitschr. Chem. 1869, 673; Chem. Centr. 1869, 730; Bull. soc. chim. [2] XIII, 178. — (2) Jahresber. f. 1854, 514.

scheidet sich das Trijodid in glänzenden Blättchen aus; Superjodide.
durch wiederholten Wasserzusatz läfst sich nochmals Trijodid abscheiden. Es löst sich ziemlich leicht in Weingeist, zerfällt aber beim Kochen in Opiansäure, Jodwasserstoff, jodwasserstoffs. Narcotin und das Trijodid einer neuen Base, *Tarconiumtrijodid* $C_{12}H_{12}NO_3 . J_3$, das sich beim Abkühlen abscheidet :

$$3\,C_{22}H_{23}NO_7 . HJ_3 + H_2O = C_{12}H_{12}NO_3 . J_3 + C_{10}H_{10}O_5 + 4\,HJ + 2\,(C_{22}H_{23}NO_7 . HJ).$$

Das neue Alkaloïd ist eine Ammoniumbase; seine Salze werden weder durch Natron oder Ammoniak, noch durch Kochen mit kohlens. Natron gefällt. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Chlorid eine stark alkalische Flüssigkeit, die Aluminium-, Zink- und Kupfersalze fällt und aus Salmiak Ammoniak austreibt; beim Abdampfen im Vacuum hinterläfst sie eine gummiähnliche Masse, die mit Wasser befeuchtet Kohlensäure anzieht und ein krystallinisches kohlens. Salz bildet. Die salzsaure wie die alkalischen Lösungen fluoresciren stark grünlichblau, selbst die Lösung des fast unlöslichen Platinsalzes. Aufser dem Trijodid, das in langen, schönen, braunen Nadeln krystallisirt, stellte Er ein *Heptajodid* $C_{12}H_{12}NO_3 . J_7$ dar, welches in prachtvollen graugrünen, metallglänzenden Blättern krystallisirt. Die kochende Lösung des Trijodids giebt mit Jodwismuth-Jodwasserstoff versetzt ein krystallinisches, scharlachrothes Doppelsalz $C_{12}H_{12}NO_3J . BiJ_3$. Von anderen Alkaloïden und Ammoniumbasen gaben nur Cotarnin und Berberin krystallinische Niederschläge. *Cotarnintrijodid* $C_{12}H_{13}NO_3 . HJ_3$ bildet sich durch Fällung eines Salzes mit Kaliumsuperjodid und krystallisirt aus Weingeist in braunen Nadeln. Von den eigentlichen Chinabasen bildet nur das *Cinchonin* ein einfaches Trijodid, wenn man eine neutrale weingeistige Lösung von jodwasserstoffs. Cinchonin mit der berechneten Menge Jodtinctur versetzt. Die anderen Chinabasen geben schwarze theerähnliche Producte. Dagegen erhält man aus Chinin und Cinchonin Superjodide, die

Superjodide. neben Jod auch Chlor enthalten. Ueberläfst man stark verdünnte, mit ungefähr 3 Mol. Salzsäure und 3 Mol. Jodkalium versetzte Lösungen einige Zeit sich selbst, so scheiden sich die Verbindungen

$$4\,C_{20}H_{24}N_2O_2\,.\,3\,HCl\,.\,3\,HJ\,.\,J_4,$$
$$\text{resp.}\quad 2\,C_{20}H_{24}N_2O\,.\,HCl\,.\,3\,HJ\,.\,J_4$$

in braunen Blättern und Prismen ab. Analog läfst sich auch der Herapathit erhalten. *Methylchinin*, *Methylcinchonin*, *Methylchinidin* (Pasteur's Chinidin), *Aethylchinin und Aethylcinchonin* geben die normalen krystallinischen wasserfreien Trijodide, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen der Jodide mit der berechneten Menge Jod versetzt und die Mischungen langsam abkühlen läfst. Methylchinintrijodid und Aethylchinintrijodid krystallisiren in schwarzen isomorphen Prismen; Methylcinchonin- und Methylchinidintrijodid sind isomorph. Von den Superjodiden der Strychninbasen (1) sind *Methyl-*, *Aethyl-*, *Amyl- und Bromäthylenstrychnintrijodid* einerseits, und *Methyl-*, *Amyl-* und *Allylbrucintrijodid* andererseits isomorph. *Piperintrijodid* $C_{34}H_{38}N_2O_6\,.\,HJ_3$ bildet sich, wenn man zur warmen Lösung von Piperin in salzsäurehaltigem Weingeist die berechnete Menge Kaliumsuperjodid zufügt; es scheidet sich beim Erkalten in stahlblauen Prismen aus. *Atropintrijodid* $C_{17}H_{23}NO_3\,.\,HJ_3$, wie Chininchlorosuperjodid erhalten, bildet braune Prismen, isomorph mit Cotarnintrijodid. Kocht man es mit 70procentigem Weingeist oder fällt salzs. Atropin mit Kaliumsuperjodid und läfst aus heifsem Weingeist krystallisiren, so scheidet sich *Atropinpentajodid* $C_{17}H_{23}NO_3\,.\,HJ_5$ in metallglänzenden blaugrünen Blättchen aus. *Theobromintetrajodid* $C_7H_8N_4O_2\,.\,HJ_4$ bildet sich beim Stehen einer mit Jodkalium versetzten Lösung von Theobromin in starker Salzsäure in grofsen, fast schwarzen Prismen. Es wird schon durch kaltes Wasser und namentlich durch

(1) Jahresber. f. 1867, 526.

Superjodide.

Erwärmen mit Weingeist zersetzt. — *Teträthylphosphoniumtrijodid* $P(\Theta_2H_5)_4J_3$ und *Teträthylarsoniumtrijodid* [Cahours (1)] sind völlig isomorph und kaum zu unterscheiden. Das Superjodid der analogen Antimonbase läſst sich krystallinisch erhalten, wird jedoch schon durch kaltes Wasser oder Weingeist in eine theerähnliche Masse umgewandelt. Die *Quecksilberdoppelsalze*, die man durch Schütteln der Verbindungen $N(\Theta_2H_5)_4J_3$, $P(\Theta_2H_5)_4J_3$ und $As(\Theta_2H_5)_4J_3$ mit metallischem Quecksilber erhält, sind isomorph. Die *Wismuthdoppelsalze*, welche sich bilden, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen genannter Superjodide oder Jodide mit Lösungen von Wismuthoxydhydrat in starker Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, krystallisiren sämmtlich in regulären, sechsseitigen Tafeln. Die Jodverbindungen sind roth, die Brom-, Jodbrom- und Jodchlorverbindungen gelb, die Chlorverbindungen farblos. Dargestellt und analysirt wurden :

$3\,N(\Theta_2H_5)_4J\,.\,2\,BiJ_3$	$3\,N(\Theta_2H_5)_4Br\,.\,2\,BiBr_3$	$3\,N(\Theta_2H_5)_4Cl\,.\,2\,BiCl_3$
$3\,P(\Theta_2H_5)_4J\,.\,2\,BiJ_3$	$3\,P(\Theta_2H_5)_4Br\,.\,2\,BiBr_3$	$3\,P(\Theta_2H_5)_4Cl\,.\,2\,BiCl_3$
$3\,As(\Theta_2H_5)_4J\,.\,2\,BiJ_3$	$3\,As(\Theta_2H_5)_4Br\,.\,2\,BiBr_3$	$3\,As(\Theta_2H_5)_4Cl\,.\,2\,BiCl_3$
$3\,Sb(\Theta_2H_5)_4J\,.\,2\,BiJ_3$	$3\,Sb(\Theta_2H_5)_4Br\,.\,2\,BiBr_3$	$3\,P(\Theta_2H_5)_4J\,.\,2\,BiCl_3$.
	$3\,Sb(\Theta_2H_5)_4J\,.\,2\,BiBr_3$	

Triäthylsulfinjodid bildet nur ein theerähnliches Superjodid, dagegen lassen sich leicht krystallinische Wismuthdoppelsalze darstellen, z. B. $3\,S(\Theta_2H_5)_3Br\,.\,2BiBr_3$.

Von unorganischen Superjodiden bilden sich leicht das Tetrajodid und Hexajodid des im blauen schwefels. Kupferoxydammoniak enthaltenen Ammoniums. Letzteres, $N_4H_{12}\Theta uJ_6$ ($+\,xH_2\Theta$?), bildet sich, wenn man eine Lösung von salpeters. Kupferoxydammoniak mit Kaliumsuperjodidlösung vermischt und rasch filtrirt (alles bei 50°); beim Erkalten scheiden sich braune Krystalle aus, die nicht getrocknet, wohl aber mit kaltem Wasser rasch gewaschen

(1) Jahresber. f. 1860, 370.

Superjodide. werden können. Das krystallinische *Tetrajodid* $N_4H_{12}CuJ_4$ erhält man durch Auflösen von Kupferjodür in erwärmter weingeistiger Jodlösung (1) und Fällen mit weingeistigem Ammoniak. Auch *Quecksilber* bildet ein krystallinisches Superjodid (wohl HgJ_6), das ebenfalls nicht getrocknet werden kann. Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme von Methylbrucinjodid und einigen undurchsichtigen, verhalten sich dem polarisirten Licht gegenüber wie Herapathit oder Turmalin (2). Die alkoholischen Lösungen sind braun, werden aber durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligs. Natron u. s. w. entfärbt. Auch durch Schütteln mit Quecksilber entfärben sie sich, doch bildet sich meist ein Quecksilberjodiddoppelsalz.

Chinin. G. Kerner (3) berichtet über die Einwirkung von übermangans. Kali auf Chinin. Wird eine Lösung von Chinin in überschüssiger Salz- oder Salpetersäure, die auf 100 CC. etwa 1 Grm. Chinin enthält, auf 50 bis 60° erwärmt und in dieselbe eine concentrirte Lösung von 2 Th. übermangans. Kali in dünnem Strahl unter Umrühren gegossen, so tritt, unter Erhöhung der Temperatur um 15 bis 20°, Entfärbung ein, und man erhält einestheils unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure schmierige harzige Producte, anderntheils Dihydroxylchinin $C_{20}H_{26}N_2O_4$ (bei obigem Verhältniſs 20 bis 30 pC.). Die abfiltrirte Flüssigkeit wird stark eingedampft und dann stark angesäuert, worauf sich die neue Verbindung krystallinisch abscheidet. Sie wird aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle öfters umkrystallisirt, dann von Farbstoff

(1) Kupferjodür löst sich in erwärmter weingeistiger Jodlösung ziemlich leicht und wird daraus durch weingeistiges Jodkalium gefällt. — (2) Freies Jod bildet ebenfalls in dünnen durchsichtigen Blättern, durch rasches Verdampfen einer Lösung von Jod in absolutem Aether erhalten, einen künstlichen Turmalin, im durchfallenden Lichte blaſsbraun oder schwarz. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 593; Chem. Centr. 1869, 675; Bull. soc. chim. [2] XIII, 176.

durch Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Natronlauge und von unzersetztem Chinin durch Waschen mit starkem Alkohol befreit. Chinin.

Aus Wasser krystallisirt das Dihydroxylchinin in kleinen, harten, farblosen, glasglänzenden Prismen $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4 H_2O$, aus Alkohol in langen seideglänzenden Nädelchen. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser und Weingeist. Bei Gegenwart von freiem Alkali ist es am Leichtesten und ebenfalls ohne Zersetzung löslich, eben so auf Zusatz grofser Ueberschüsse concentrirter Säuren; sehr verdünnte Säuren nehmen wenig mehr davon auf, als reines Wasser. Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent, ist vollkommen geschmacklos; dagegen zeigt es, abgesehen vom Mangel an entschieden basischen Eigenschaften, so ziemlich alle übrigen Reactionen des Chinins. Es wird aus wässeriger und saurer Lösung gefällt durch Gerbsäure, Jodkalium, Kaliumquecksilberjodür und -jodid und Platinchlorid, aus wässeriger, saurer und alkoholischer Lösung durch die Phosphormetallsäuren von Molybdän, Wolfram, Antimon und Vanadin. Es fluorescirt in salpeters. Lösung blau, wenn auch nicht in so weit gehender Verdünnung, wie das Chinin, und giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte grüne Färbung. Es wird von übermangans. Kali in der Kälte nur langsam unter Bildung von mangans. Kali reducirt; beim Erhitzen, namentlich in saurer Lösung mit überschüssigem übermangans. Kali, wird es vollständig zersetzt. Seine Lösungen werden vom Sonnenlicht gebräunt. Die bei 115° getrocknete krystallwasserfreie Substanz bräunt sich bei 140° ohne an Gewicht abzunehmen. — Das Dihydroxylchinin findet sich spurenweise im Harn neben unzersetztem oder amorphem Chinin bei grofsen Chiningaben.

E. Caventou und E. Willm (1) berichten über die Cinchonin.

(1) Compt. rend. LXIX, 284; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 378;

Cinchonin. Einwirkung von übermangans. Kali auf Cinchonin. Bei tropfenweisem Zusatz von kalter concentrirter Lösung des ersteren zu schwefelsäurehaltiger kalter Lösung von schwefels. Cinchonin tritt augenblicklich Entfärbung ein. Man fährt unter Abkühlung fort, bis die Entfärbung erst nach einigen Minuten eintritt : es werden so etwa gleiche Gewichtstheile beider Körper verbraucht. Es entwickelt sich stets Kohlensäure, doch nie Ammoniak oder Salpetersäure. Man erhält so einen indifferenten, mit Säuren und Basen verbindbaren Körper, Cinchotenin, eine krystallinische Säure, Carboxycinchoninsäure, und eine Substanz, die alkalische Kupferlösung reducirt. Das Hauptproduct *Cinchotenin*, $\text{Є}_{18}H_{20}N_2\Theta_3$, setzt sich aus seiner siedenden wässerigen Lösung in silberweifsen seideartigen Krystallen ab, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr wenig selbst in siedendem Alkohol. Es reagirt auf Pflanzenfarben fast gar nicht, löst sich in Säuren und Alkalien, doch nicht in concentrirter Kalilauge. Aus der Lösung in Baryt wird es durch Kohlensäure ausgefällt. Es wird von übermangans. Kali selbst in der Wärme nur schwierig angegriffen. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts ($+ 6^0,5'$, wenn Cinchonin $+ 9^0$). Es bildet ein Chloroplatinat, das in langen Nadeln krystallisirt und reducirt in der Wärme salpeters. Silber, nachdem es zuerst einen weifsen Niederschlag gebildet hat. — Die Carboxycinchoninsäure $\text{Є}_{21}H_{14}N_2\Theta_4$ bildet sich hier nur in geringer Menge; sie ist ziemlich löslich in Wasser, besonders in der Wärme, und krystallisirt in wasserfreien, harten, glänzenden Prismen. Starker Weingeist löst etwa 1,8 pC. in der Kälte, etwas mehr als 3 pC. beim Kochen. Sie ist zweibasisch und bildet mit Alkalien und Baryt sehr leicht lösliche, schlecht krystalli-

J. pr. Chem. CVIII, 62; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 554; Zeitschr. Chem. 1869, 547; Chem. Centr. 1869, 673; Bull. soc. chim. [2] XII, 214.

sirende Salze. Das Barytsalz ist $C_{21}H_{12}N_2O_4Ba$; das Kupfersalz $C_{21}H_{12}N_2O_4Cu$ ist ein blafsgrüner amorpher Niederschlag, der rasch dunkelblau und krystallinisch wird; das Silbersalz $C_{21}H_{12}N_2O_4Ag_2$ ist ein sehr beständiger krystallinischer Niederschlag. Die Säure löst sich eben so in Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. und bildet ein in breiten Blättern krystallisirendes orangegelbes Chloroplatinat. Cinchonin.

Unabhängig von diesen Oxydationsproducten erhielten Sie eine vom Cinchonin verschiedene Base $C_{20}H_{26}N_2O$, das *Hydrocinchonin*. Es wird von übermangans. Kali in der Kälte nicht angegriffen, ist also wohl schon in Chinarinden fertig gebildet enthalten, begleitet das Cinchonin, dem es in seinen Eigenschaften sehr gleicht, läfst sich aber durch die gewöhnlichen Mittel nicht trennen. Das Hydrocinchonin schmilzt bei 268° (nicht corrigirt), dreht die Polarisationsebene nach rechts (+ 10°,55′ für Cinchonin = +11°,48′) und ist unlöslich in Wasser. Ein Liter Alkohol von 90 pC. löst bei 15° 7,25 Grm., viel mehr in der Wärme; diefs scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Nädelchen aus. Es bildet gut krystallisirte, in Wasser lösliche Salze von bitterem Geschmack. Das Platindoppelsalz $C_{20}H_{26}N_2O \cdot (HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ist leicht löslich in Salzsäure und scheidet sich in ziemlich voluminösen glänzenden Krystallen ab.

Rhoeadin.

O. Hesse (1) hat die Untersuchung über *Rhoeadin* und *Rhoeagenin* wieder aufgenommen und giebt Folgendes an. — *Rhoeadin* krystallisirt aus seiner Auflösung in kochendem Weingeist nur in farblosen dünnen, sternförmig gruppirten Nadeln, während das *Rhoeagenin* unter denselben Umständen in rectangulären Blättchen anschiefst, so dafs bei fast gleicher Löslichkeit beider Basen in kaltem Weingeist (Rhoeadin braucht 1100 Th., Rhoeagenin 1500

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 35; Zeitschr. Chem. 1869, 252; J. pr. Chem. CVIII, 58; Chem. Centr. 1870, 175; Bull. soc. chim. [2] XII, 418.

Rhoeadin. Th. Weingeist von 80 pC.) ein Gehalt von Rhoeagenin im Rhoeadin leicht erkannt werden kann. Das Rhoeadin wird aus essigs. Lösung durch Kali oder Natron in kleinen weifsen Prismen gefällt, unlöslich im Fällungsmittel. Die essigs. Lösung gesteht auf Zusatz von Jodkaliumlösung zu einer weifsen Krystallmasse von Rhoeadinhydrojodat $Є_{21}H_{21}NΘ_6$, $HJ + 2 H_2Θ$. Es besteht aus weifsen, fast mikroscopischen Prismen, schwer in kaltem, erheblich in heifsem Wasser löslich, sich beim Erkalten in concentrisch gruppirten zarten Prismen abscheidend. Die wässerige Lösung färbt sich beim Kochen unter theilweisem Uebergang in Rhoeagenin roth; vollständige Zersetzung findet bei Zusatz von einem Tropfen Schwefel- oder Salzsäure statt, wobei sich die Lösung schön purpurroth färbt. Die Krystallmasse von Rhoeadinhydrojodat schrumpft beim Trocknen an der Luft zusammen und verliert unter dem Exsiccator nahezu die Hälfte des Krystallwassers. Rhoeadin verwandelt sich mit kalter verdünnter Schwefelsäure in eine farblose harzige Masse, die sich bald mit Purpurfarbe löst. Beim Kochen der Lösung färbt sie sich dunkelpurpurn und beim Erkalten scheiden sich kleine Prismen ab, im durchfallenden Lichte braunroth, im reflectirten grün, ähnlich dem salzs. Rosanilin. In der Lösung befindet sich aufser dem Chromogen (sic) Rhoeagenin (99 pC. des Rhoeadins); es entweicht bei der Zersetzung keine Kohlensäure.

Das *Rhoeagenin* bildet kleine weifse Prismen und rectanguläre Blättchen; es braucht 1800 Th. Aether zur Lösung. Mit Säuren bildet es Salze, die zum Theil hübsch krystallisiren. Löst man es in überschüssiger Oxalsäure, entfernt die freie Säure mit Kalkwasser und dampft die neutrale Lösung ein, so scheidet sie einen geringen Theil der Base ab, nimmt saure Reaction an und liefert endlich ein *Oxalat* in dünnen farblosen Prismen. Das *Hydrochlorat* wird in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Kochsalzlösung. Diese schlägt es aus Wasser als kry-

stallinisch erstarrende ölartige Masse nieder. Das *Hydrojodat* $C_{21}H_{21}NO_6 . HJ$ bildet kurze schwere Prismen, ziemlich leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Jodkaliumlösung. Die heifs gesättigte wässerige Lösung scheidet es bei gestörter Krystallisation als weifses sandiges Pulver ab. Es enthält kein Krystallwasser. Ein *Nitrat* erhält man in grofsen glasglänzenden Prismen beim Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und schmilzt unter theilweiser Lösung in kochendem. — Das Rhoeagenin ist in Papaver Rhoeas nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst aus Rhoeadin. Das Opium, sowie das aus mehreren Basen bestehende Porphyroxin, enthält kein Rhoeadin, wohl aber ein Alkaloïd, das mit Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction giebt.

Rhoeadin.

Erhitzt man, nach A. Matthiessen und C. R. A. Wright (1), Morphin mit überschüssiger Salzsäure auf 140 bis 150°, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser das Hydrochlorat einer neuen, *Apomorphin* genannten Base $C_{17}H_{17}NO_2 . HCl$:

Morphin.

$$C_{17}H_{19}NO_3 = H_2O + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Man erhält es rein durch Auflösung des Röhreninhalts in Wasser, Ausfällen mittelst doppelt-kohlens. Natrons (nicht mittelst neutralen kohlens. oder Aetznatrons), Aufnehmen der neuen Base in Aether oder Chloroform und Schütteln der Lösung mit wenig, aber starker Salzsäure, wobei sich das salzs. Salz krystallinisch abscheidet. Die Krystalle werden mit etwas kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt; sie enthalten kein Krystallwasser. Aus der Lösung des salzs. Salzes fällt doppelt-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 455; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 336; Chem. News XIX, 302; Zeitschr. Chem. 1869, 510; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 170; Chem. Centr. 1870, 408; Bull. soc. chim. [2] XII, 484.

Morphin. kohlens. Natron die freie Base als schneeweiſse unkrystallinische Masse, die an der Luft rasch grün wird. Auch die salzs. Verbindung wird unter Gewichtszunahme grün, wenn sie feucht der Luft ausgesetzt oder trocken erhitzt wird. Die grüne Masse löst sich theilweise in Wasser mit schön smaragdgrüner Farbe, eben so in Alkohol mit grüner, in Aether und Benzol mit prachtvoll rosapurpurner und in Chloroform mit fein violetter Färbung. — Das Apomorphin ist unbedeutend löslich in Wasser, besonders bei Gegenwart von Kohlensäure, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Sein Hydrochlorat giebt mit Kali und Ammoniak einen weiſsen, im Ueberschuſs löslichen Niederschlag, der rasch schwarz wird, einen analogen Niederschlag, der langsam dunkler wird, mit Kalkwasser, mit *doppelt*-kohlens. Natron einen im Ueberschuſs wenig löslichen, der bald grün wird. Mit starker Salpetersäure erhält man blutrothe, beim Erwärmen blasser werdende, mit neutralem Eisenchlorid eine dunkelamethystrothe Färbung, mit saurem chroms. Kali einen dichten gelben Niederschlag, der sich bald zersetzt, mit Ammoniak eine dunkelrothe Färbung. Es reducirt selbst in der Kälte lebhaft salpeters. Silberoxyd, giebt mit Jodkalium einen weiſsen, amorphen, rasch grün werdenden, mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen zersetzt. Die Niederschläge mit Quecksilberchlorid, phosphors. Natron und oxals. Ammoniak sind viel weniger löslich, als die betreffenden Morphinniederschläge. — Die Base wirkt stark brechenerregend und deprimirend; das salzs. Salz ist ein nicht irritirendes Emeticum und kräftiges Antistimulans. — Da sich Apomorphin auch beim Erhitzen von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure bildet, halten Sie Arppe's (1) Sulfomorphid für schwefels. Apomorphin:

$$(\Theta_{34}H_{36}N_2\Theta_6S = (\Theta_{17}H_{17}N\Theta_2)_2 \,.\, H_2S\Theta_4).$$

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 643.

Das *salzs. Apomorphin* bildet nach den Bestimmungen von W. H. Miller (1) *rhombische* Krystalle :

$$0P : \breve{P}\infty = 29^{0}26',5$$
$$\infty\breve{P}\infty : \infty P = 56^{0}48',15.$$

Codeïn.

Codeïn spaltet sich nach Matthiessen und Wright (2), beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre über 140° in Methylchlorid, Wasser und Apomorphin :

$$\Theta_{17}H_{17}(\Theta H_3)HN\Theta_3 + HCl = \Theta H_3Cl + H_2\Theta + \Theta_{17}H_{17}N\Theta_2.$$

Als Zwischenstufe bildet sich eine neue, *Chlorocodid* genannte Base $\Theta_{18}H_{20}ClN\Theta_2$:

$$\Theta_{18}H_{21}N\Theta_3 + HCl = H_2\Theta + \Theta_{18}H_{20}ClN\Theta_2,$$

die dann in Methylchorid und Apomorphin zerfällt.

Zur Darstellung des *Chlorocodids* erhitzt man Codeïn unter Paraffin im Wasserbad 12 bis 15 Stunden mit dem zehn- bis fünfzehnfachen Gewicht starker Salzsäure, und verdampft die erhaltene bräunliche Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne; den Rückstand löst man in Wasser, fällt mit doppelt-kohlens. Natron und erhält so einen voluminösen weifsen Niederschlag von Chlorocodid (mit Spuren von Apomorphin); etwas Chlorocodid bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird mit Ammoniakwasser gewaschen (zur Entfernung des Apomorphins), in Salzsäure gelöst und fractionirt mit doppelt-kohlens. Natron gefällt. Die zweite Fraction ist rein weifs und frei von Codeïn und Apomorphin; sie wird in Aether aufgenommen, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure geschüttelt und die so erhaltene Lösung des salzs. Salzes, wenn gefärbt, nochmals fractionirt gefällt und wieder gelöst. Man erhält so eine zähe farblose Lösung des *salzs. Chlorocodids* $C_{18}H_{20}ClN\Theta_2.HCl$, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Aus dem salzs. Salz erhält man durch doppelt-kohlens.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 88. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 460; XVIII, 83; Chem. News XIX, 289; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 177, 364; Zeitschr. Chem. 1869, 511; Chem. Centr. 1870, 356, 409; Bull. soc. chim. [2] XII, 487.

Codeïn. Natron die Base als schneeweiſse Masse, von der Luft kaum angegriffen, leicht löslich in Alkohol und Aether, doch in Folge von Zersetzung daraus nicht krystallisirbar; sie läſst sich über Schwefelsäure und dann bei 60° trocknen. Mit Platinchlorid erhält man aus dem salzs. Salz das Platindoppelsalz $(C_{18}H_{20}ClNO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ als gelben, an der Luft beständigen, doch beim Erhitzen auf 100° in feuchtem Zustand sich zersetzenden Niederschlag. Das salzs. Chlorocodid (einprocentige Lösung) giebt mit Eisenchlorid eine blaſs amethystrothe, mit Salpetersäure oder Schwefelsäure und saurem chroms. Kali eine blaſsrothe Färbung, eben so mit Chlorkalk und einem Tropfen Salzsäure, mit Quecksilberchlorid einen weiſsen, beim Kochen mit blaſsrother Farbe sich zersetzenden Niederschlag; es reducirt salpeters. Silber lebhafter als das Morphin. Mit Kali giebt es einen schwierig, mit kohlens. Natron und Ammoniak einen unbedeutend im Ueberschuſs löslichen weiſsen Niederschlag, mit Jodkalium und phosphors. Natron weiſse Fällungen. — Mit Salzsäure erhitzt zerfällt das Chlorocodid in Methylchlorid und Apomorphin :

$$C_{18}H_{20}ClNO_2 = CH_3Cl + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Erhitzt man salzs. Chlorocodid mit dem zwölf- bis fünfzehnfachen Gewicht Wasser auf 130 bis 140°, so bildet sich Salzsäure und salzs. Codeïn :

$$C_{18}H_{20}ClNO_2HCl + H_2O = HCl + C_{18}H_{21}NO_3 . HCl.$$

Narcotin. A. Matthiessen (1) erhielt durch Erhitzen von Narcotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Jodmethyl das jodwasserstoffs. Salz einer neuen, *Nornarcotin* (2) (Normalnarcotin) genannten Base : $C_{19}H_{17}NO_7$:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 3\,HJ = C_{19}H_{17}NO_7 + 3\,CH_3J.$$

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 337; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 59; Chem. Centr. 1870, 407; Bull. soc. chim. [2] XIII, 470. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 519.

Das salzs. Salz hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}NΘ_7 . HCl$; die Base selbst konnte nicht analysirt werden, da sie sich an der Luft rasch oxydirt. Sie ist, frisch gefällt, fast weifs, färbt sich aber an der Luft sofort schwarz; sie ist löslich in kohlens. Natron, Natron, Kali und Ammoniak, wenig löslich in heifsem Weingeist, ziemlich unlöslich in Aether und fast eben so in Wasser. Sie konnte nicht krystallinisch erhalten werden. — Erhitzt man Narcotin ungefähr zwei Stunden mit Salzsäure, so bildet sich Methylchlorid und salzs. *Dimethylnornarcotin* :

Narcotin.

$$Θ_{22}H_{23}NΘ_7 + HCl = Θ_{21}H_{21}NΘ_7 + ΘH_3Cl.$$

Die reine Base ist ein weifses amorphes Pulver, fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Ihre Salze sind, wie die der übrigen vom Narcotin stammenden Base, amorph. — Keine dieser Basen hat characterisirte physiologische Wirkungen; nachtheilige Folgen wurden nicht bemerkt. Vergleicht man ihre Eigenschaften unter einander und mit Narcotin und Cotarnin, so hat man aufser den bereits angeführten Löslichkeitsverhältnissen :

Narcotin.

	Concentrirte Lösung des salzs. Salzes :	Geschmack des salzs. Salzes :	Verhalten der salzs. Salze in Lösung zu :			
			$PtCl_4$ (1)	KHΘ	$NH_4ΘH$	$Na_2CΘ_3$
Trimethylnornarcotin (Narcotin) :	Durch HCl nicht gefällt. Die Lösung in HCl durch Wasser nicht gefällt.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag unlöslich im Ueberschufs.	Niederschlag unlöslich im Ueberschufs.	Niederschlag unlöslich im Ueberschufs.
Dimethylnornarcotin :	Durch HCl theilweise gefällt. Lösung in starker HCl durch Wasser theerartig gefällt.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.	Niederschlag wenig löslich im Ueberschufs.	Niederschlag unlöslich im Ueberschufs.
Methylnornarcotin :	Durch HCl gröfstentheils gefällt. Lösung in starker HCl durch Wasser körnig gefällt.	Adstringirend.	Gelber, allmälig sich bräunender Niederschlag.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.
Nornarcotin :	Durch HCl fast vollständig gefällt. Lösung in starker HCl durch Wasser körnig gefällt.	Geschmacklos.	Gelber, sich unmittelbar bräunender Niederschlag.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.
Cotarnin :	Durch HCl nicht gefällt. Lösung in HCl durch Wasser nicht gefällt.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag unbedeutend, löslich im Ueberschufs.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.	Niederschlag löslich im Ueberschufs.

(1) Alle diese Niederschläge zersetzen sich beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid.

Wird, nach Matthiessen und C. R. A. Wright (1), *Narcotin* mit Wasser gekocht oder über 100° in Röhren erhitzt, so spaltet es sich in *Meconin* und *Cotarnin* : $C_{22}H_{23}NO_7 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{12}H_{13}NO_3$. (Von dieser Spaltung dürfte auch die Anwesenheit von Meconin in den Opiumrückständen herrühren.) Auch beim Erhitzen für sich auf wenig über 200° spaltet sich das Narcotin in Meconin und Cotarnin. Erhitzt man salzs. Narcotin mit Eisenchloridlösung, so bildet sich *Opiansäure* und *Cotarnin* :

Narcotin.

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{13}NO_3.$$

Erhitzt man das *Dimethylnornarcotin* mit Wasser über 100°, so bildet sich *Methylnormeconin* und *Cotarnin* :

$$C_{21}H_{21}NO_7 = C_8H_5(CH_3)O_4 + C_{12}H_{13}NO_3,$$

und beim Erhitzen des salzs. Salzes mit Eisen- oder Platinchlorid *Methylnoropiansäure* und *Cotarnin* :

$$C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7 + O = C_8H_5(CH_3)O_5 + C_{11}H_{10}(CH_3)NO_3.$$

Analog erhält man :

$$\underset{\text{Methylnornarcotin}}{C_{19}H_{16}(CH_3)NO_7} = \underset{\text{Normeconin}}{C_8H_6O_4} + \underset{\text{Cotarnin}}{C_{11}H_{10}(CH_3)NO_3};$$

$$C_{19}H_{16}(CH_3)NO_7 + O = \underset{\text{Noropiansäure}}{C_8H_6O_5} + C_{11}H_{10}(CH_3)NO_3;$$

$$\underset{\text{Nornarcotin}}{C_{19}H_{17}NO_7} = C_8H_6O_4 + \underset{\text{Cotarnimid}}{C_{11}H_{11}NO_3};$$

$$C_{19}H_{17}NO_7 + O = C_8H_6O_5 + C_{11}H_{11}NO_3.$$

Behandelt man *Opiansäure* mit Schwefelsäure und verdünnter Lösung von saurem chroms. Kali, so erhält man *Hemipinsäure* ($C_{10}H_{10}O_6$). Erhitzt man Opiansäure einige Grade über ihren Schmelzpunkt, so verliert sie Wasser und bildet einen aus heifsem Alkohol krystallisirbaren Körper $C_{40}H_{38}O_{19}$, dem andere Eigenschaften zukommen :

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 340; Chem. News XIX, 197; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 193; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 63.

Narcotin.

$$4\,C_{10}H_{10}O_5 = H_2O + C_{40}H_{38}O_{19}.$$

Versuche, *Meconin* zu Opian- oder Hemipinsäure zu oxydiren, blieben fruchtlos. Salpetrige Säure in geschmolzenes Meconin geleitet, liefert *Nitromeconin*, identisch mit dem durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen, jedoch mit etwas anderen qualitativen Reactionen, als diesem gewöhnlich zugeschrieben werden. — *Hemipinsäure* liefert beim Erhitzen auf 170° ein *Anhydrid* $C_{10}H_8O_5$, das aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden kann, bei Behandlung mit 90procentigem Weingeist aber in *Aethylhemipinsäure* $C_{10}H_9(C_2H_5)O_6$ übergeht.

Aus diesen und den früheren Resultaten leiten Sie die Constitutionsformel :

$$\left.\begin{array}{c} \left.\begin{array}{c} CH_3 \\ \scriptstyle III \\ C_{11}H_9O_2 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{c} \scriptstyle IV \\ C_8H_4O \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{c} (CH_3)_2H \end{array}\right\} O_2 \end{array}\right.$$

für das Narcotin ab.

Cytisin. A. Husemann (1) hat die Untersuchung über das *Cytisin* (2) fortgesetzt. Es wurde im Wesentlichen nach der früheren Methode dargestellt, nur das Cytisin aus der salpeters. Verbindung durch Kali, statt durch Bleiglätte abgeschieden, da das so erhaltene sog. Cytisin sich als basisch - sapeters. Cytisin erwies. Das Nitrat wird mit concentrirter Kalilauge gekocht, die sich abscheidende Oelschicht nach dem Erstarren mit etwas Wasser abgespült und nochmals mit Kali erhitzt. Das so erhaltene Cytisin läfst man zur Ueberführung des Kalihydrats in kohlens. Salz in kohlensäurereicher Luft liegen, löst es in absolutem Alkohol, verdampft bis zur Syrupdicke, worauf das Cytisin zu einer blendend weifsen, strahlig - krystallinischen Masse

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 193; Zeitschr. Chem. 1869, 677; Chem. Centr. 1869, 497; Bull. soc. chim. [2] XIII, 368. — (2) Jahresber. f. 1865, 457.

Cytisin.

erstarrt; es wird bei 110° getrocknet. Es bleibt an der Luft vollkommen trocken, verbrennt ohne Rückstand, läfst sich, am Besten im Wasserstoffstrom, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, und so in dünnen, biegsamen, oft halbzolllangen Nadeln und Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 154°,5 (corrigirt), löst sich in Wasser in jedem Verhältnifs, fast eben so leicht in Weingeist, sehr wenig in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es fällt nicht nur die Erden und Oxyde der schweren Metalle, sondern treibt auch schon in der Kälte Ammoniak aus. Die Oxyde lösen sich nicht im Ueberschufs des Cytisins, auch reducirt Traubenzucker bei Gegenwart von überschüssigem Cytisin Kupferoxydhydrat nicht. Es hat die Zusammensetzung $Є_{20}H_{27}N_3Θ$. Von den einfachen Salzen kann nur das *salpeters. Salz* $Є_{20}H_{27}N_3Θ \, . \, 2NΘ_3H + 2H_2Θ$ gut krystallisirt erhalten werden. Es entsteht beim Zusammentreffen der freien Base mit überschüssiger Salpetersäure und schiefst aus Wasser oder wässerigem Weingeist in dicken, wasserklaren, vorzüglich ausgebildeten monoklinen Krystallen an. Bei rascher Krystallisation auf dem Objectglas des Mikroscops erhält man sehr characteristische, tannenzweigartige Krystallisationen. Es schmeckt bitterer als die freie Base, löst sich in weniger, als seinem gleichen Gewicht Wasser und krystallisirt beim Erkalten zum gröfseren Theile wieder heraus. Auch in wässerigem Weingeist löst es sich gut, dagegen in absolutem nur schwierig und in Aether gar nicht. Die Lösungen reagiren sauer. Die Krystalle verlieren bei 100 bis 110° das Krystallwasser und werden undurchsichtig und porcellanartig. Durch anhaltendes Digeriren der wässerigen Lösung mit geschlämmtem Bleioxyd, schliefslichem Eintrocknen und Auskochen mit Weingeist wird ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung (das frühere Cytisin) erhalten. Es gleicht äufserlich der freien Base, unterscheidet sich aber namentlich durch seine Zerfliefslichkeit von dieser. Mit Salzsäure liefs sich das neutrale Salz (mit 2 At. Säure) nicht erhalten, dagegen

Cytisin. saure Salze, wohl mit 3 und 4 Atomen Säure. Letzteres bildet sich beim Verdunsten eines Tropfens einer Lösung von Cytisin in überschüssiger Salzsäure unter dem Mikroscop in concentrisch gruppirten Nadeln; es ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Weingeist schwer löslich, und scheint die Zusammensetzung $Є_{20}H_{27}N_3Θ . 4 HCl + 3 H_2Θ$ zu besitzen. Die Verbindung mit 3 At. Salzsäure scheint sich hieraus beim Trocknen zu bilden. Die Verbindungen des Cytisins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure und Weinsäure sind zerfliefslich und nicht oder doch nur sehr schwierig krystallinisch zu erhalten. Das *Platindoppelsalz* $Є_{20}H_{27}N_3Θ . 2 HCl . PtCl_4$ (bei 105° getrocknet) ist ein orangegelber Niederschlag, in Wasser, besonders beim Erwärmen und bei Gegenwart von etwas Salzsäure löslich, krystallisirt aus der kochend bereiteten Lösung in feinen, dunkelgelben, büschelig vereinigten Nadeln; auch beim Stehen verwandelt sich der amorphe Niederschlag in mikroscopische Nadeln. In absolutem Weingeist löst er sich weit schwerer, als in Wasser, noch schwerer in einer Mischung von Aether und absolutem Weingeist. Wird die Flüssigkeit, aus welcher diefs Salz gefällt war, nach dem Abfiltriren concentrirt, so setzen sich daraus beim Stehen hellgelbe warzenförmige Krystallgruppen von *zweifach-salzs. Cytisin-Platinchlorid* $Є_{20}H_{27}N_3Θ . 4 HCl . 2 PtCl_4$ (bei 105° getrocknet) ab, das sich stets bildet, wenn Cytisin mit freier Salzsäure und einem bedeutenden Ueberschufs von Platinchlorid verdunstet wird. Es ist leichter löslich, als das vorige, und schwieriger zu krystallisiren. Bedeutend schwerer löslich, als beide, ist das *Golddoppelsalz* $Є_{20}H_{27}N_3Θ . 2 HCl + 2 AuCl_3$ (bei 105° getrocknet). Es ist ein hellgelber, anfänglich amorpher, aber bald in feine, büschelig vereinigte Nadeln sich verwandelnder Niederschlag. Durch Quecksilberchlorid werden selbst concentrirte Lösungen des salpeters. oder salzs. Cytisins nicht gefällt. Dagegen erzeugt es in der wässeri-

Cytisin.

gen Lösung der freien Base noch bei 1000-facher Verdünnung einen weifsen Niederschlag. Fällt man in gröfserer Menge und läfst den Niederschlag einige Tage unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich in harte, halbkugelige, mehr als erbsengrofse Krystalldrusen der Verbindung $C_{20}H_{27}N_3O . 4 HgCl$, die sich in reinem Wasser selbst beim Kochen sehr schwer, dagegen leicht in wässeriger Salz- oder Salpetersäure lösen. Kaliumquecksilberjodid erzeugt in den Lösungen des salpeters. Cytisins einen starken, flockigen, weifsen Niederschlag, der sich bald in ein Aggregat feiner Nadeln verwandelt. Trübung scheint bis zu 7000-facher Verdünnung einzutreten. Kaliumcadmiumjodür erzeugt in den concentrirten Lösungen des Nitrats einen dicken weifsen Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallisirt, oft unter Bildung langer wasserheller und ziemlich dicker Prismen. Bei 250- bis 300-facher Verdünnung beginnt die Ausscheidung nach einigen Augenblicken; es bilden sich prächtig seideglänzende Büschel haarfeiner Krystallnadeln. Bei 500-facher Verdünnung beginnt die Ausscheidung erst nach einiger Zeit. Chroms. Kali fällt die Lösungen des Cytisins und seiner Salze nicht. Jod-Jodkaliumlösung bringt in Lösungen des Nitrats einen dunkelrothbraunen amorphen, beim Stehen in schöne, dunkelroth durchscheinende Prismen sich verwandelnden Niederschlag hervor. Leichte Trübung selbst bei 15,000-facher Verdünnung. Eben so empfindlich ist Bromwasser, das einen orangegelben Niederschlag erzeugt, der gleichfalls noch bei 15,000-facher Verdünnung als leichte Trübung erscheint. Chlorwasser fällt nicht. Phosphormolybdäns. Natron bewirkt in stark angesäuerten Lösungen, die $^1/_{5000}$ Cytisin enthalten, sogleich starke gelbe Niederschläge, bei 30,000-facher Verdünnung nach einiger Zeit deutliche Trübung. Gerbsäure ruft in den Lösungen der freien Base oder ihrer mit Soda neutralisirten Salze bei 1000-facher Verdünnung noch starke flockige weifse Fällungen hervor, bei 3000-facher Verdünnung deutliche Trübung. Saure

Cytisin. Lösungen werden viel schwächer oder gar nicht gefällt. Weingeistige Pikrinsäure fällt concentrirtere Lösungen der freien Base oder des Nitrats hellgelb; der Niederschlag wird in kurzer Zeit grofsblätterig krystallinisch; bei 1000-facher Verdünnung nach einigen Augenblicken Ausscheidung gelber Blättchen, bei 3000-facher keine Reaction mehr. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cytisin vollkommen farblos und färbt sich damit auch beim Erhitzen auf 150 bis 200° nicht. Kleine Stückchen saures chroms. Kali rufen in dieser Lösung Anfangs eine rein gelbe Färbung hervor, die später schmutzig-braun, endlich grün wird. Molybdäns. Natron bewirkt in der Schwefelsäurelösung keine Veränderung; versetzt man sie dagegen mit einem Tropfen Salpetersänre, so zeigt sich schon nach einigen Augenblicken eine constante orangegelbe Färbung. Salpetersäure, sowohl verdünnte, als concentrirte, löst das Cytisin in der Kälte farblos; erst beim Erwärmen tritt orangegelbe Färbung ein.

Bezüglich der Nachweisung und Verbreitung des Cytisins, sowie bezüglich des *Laburnins*, das sich als salpeters. Cytisin erwies, verweisen wir auf die Abhandlung.

Sanguinarin. Einer Untersuchung von H. Naschold (1) über das *Sanguinarin* entnehmen wir Folgendes. Das Sanguinarin wurde aus Radix Sanguinariae canadensis nach der combinirten Methode von Dana und Probst durch Ausziehen mit Alkohol (98 bis 99 pC.), Versetzen mit Wasser, Abdestilliren des Alkohols, Fällen mit Ammoniak dargestellt (2); diese erste Fällung von Sanguinarin ist jedoch noch sehr unrein und erscheint schmutzig-violett bis fleischfarben. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem

(1) J. pr. Chem. CVI, 385; Zeitschr. Chem. 1870, 119; Bull. soc. chim. [2] XIII, 275; Chem. Centr. 1870, 123. — (2) Aether entzieht der Wurzel fast kein Sanguinarin, da es fast vollständig an eine organische Säure gebunden ist und alle Salze desselben, mit Ausnahme des essigsauren, in Aether unlöslich sind.

Sanguinarin.

Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet (er beträgt trocken 2 bis 2,46 pC. der lufttrockenen Wurzel), mit Aether erschöpft (in der Aetherlösung ist kein Puccin enthalten), die Lösung durch Filtriren über Knochenkohle möglichst entfärbt und Salzsäure eingeleitet. Der so erhaltene zinnoberrothe Niederschlag wird mit Aether gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst, mit Ammoniak wieder ausgefällt und durch zweimalige Wiederholung dieser Operation wird das Sanguinarin genügend rein erhalten. Das Sanguinarin, aus den Salzen abgeschieden, ist rein weifs, flockig bis käsig, nach dem Trocknen im Vacuum (neben Natronkalk über Schwefelsäure) oder bei 100° schwach graulich-weifs, erdig; es ist in Wasser nicht merklich löslich, etwas löslich in heifsem verdünntem Ammoniak. Beim Erkalten der heifs gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in weifsen warzenförmigen Krystallen oder durchsichtigen Nadeln ab, weniger leicht krystallisirt es aus Aether. Das im Vacuum getrocknete Sanguinarin ist frei von Krystallwasser; es schmilzt bei 160 bis 165, ohne vorher harzartig zu erweichen; höher erhitzt zersetzt es sich unter Aufblähen und Entweichen alkalischer Dämpfe. Es hat die Zusammensetzung $\mathrm{C_{17}H_{15}NO_4}$ (der Stickstoffgehalt liefs sich durch Natronkalk nicht bestimmen, sondern es mufste die absolute Bestimmung angewandt werden). — Das *salzs. Sanguinarin* $\mathrm{C_{17}H_{15}NO_4 . HCl + H_2O}$ (vacuumtrocken) ist dicht, spröde, erscheint auch bei künstlichem Licht tief zinnoberroth und löst sich vollständig in Wasser und Alkohol. Bei 117° entweicht die Salzsäure unter Zersetzung und es bilden sich zwei neue, in Wasser unlösliche Körper, von denen der eine sich in concentrirter Essigsäure mit orangerother Farbe, iu Aether jedoch nur unvollständig mit blauer Fluorescenz, der andere sich in kohlens. Natron mit leicht carminrother Farbe löst; beim Erhitzen in wässeriger Lösung auf 150° und selbst beim Verdunsten stark saurer Lösungen zersetzt es sich ebenfalls. Es liefert ein Platindoppelsalz :

Sanguinarin.

$$C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . PtCl_2 + \frac{1}{2} H_2O,$$

das bei 110° sein Wasser verliert und durch Ausfällen der Lösung des salzs. Sanguinarins in absolutem Alkohol (1 : 1000) durch Platinchlorid als flockiger, licht orangegelber, in kochendem Wasser merklich löslicher Niederschlag erhalten wird. Naschold erhielt auch noch Doppelsalze mit Platincyanür, Goldchlorid und Quecksilberjodid, darunter :

$$4 (C_{17}H_{15}NO_4 . HCy . PtCy) + C_{17}H_{15}NO_4 . HCy \text{ (1)};$$

$$3 (C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . AuCl + C_{17}H_{10}ClNO_4;$$

$$4 (C_{17}H_{15}NO_4 . HJ . HgJ_2) + C_{17}H_{15}NO_4 . HJ,$$

bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen. Das *schwefels. Sanguinarin* ist in Wasser nicht sehr löslich; diese in dicken Schichten rubinrothe Lösung wird nicht durch Alkohol, wohl aber durch Schwefelsäure gefällt. Die Darstellung eines Sanguinarin - Thonerdealauns gelang nicht.

Die Sanguinarinsalze werden durch kohlensäurefreie Alkalien weifs gefällt (Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak nicht); kohlens. Alkalien fällen schmutzig hellorangegelb, Schwefelammonium weifs. Das salzs. Sanguinarin wird beim Kochen durch kohlens. Magnesia gefällt. Frisch gefällte Thonerde bleibt beim Kochen mit salzs. Sanguinarin unverändert, farblos; durch Bleiessig wird das Alkaloïd aus den Lösungen abgeschieden. Das Sanguinarin löst sich bei 17° in 390 Th. Alkohol. Die ätherischen Lösungen scheinen lange übersättigt zu bleiben; beim raschen Verdunsten hinterbleibt das Sanguinarin durchsichtig terpentinartig, klebrig und verwandelt sich erst nach mehreren Tagen in warzenförmige Massen; beim Uebergiefsen mit Alkohol (98 bis 99 pC.) wird es sofort opak. Auch in Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlen-

(1) Das angewandte Kaliumplatincyanür hatte die Formel $KCyPtCy + H_2O$.

stoff und Erdöläther ist es zu violett fluorescirenden Flüssigkeiten löslich. Die Lösungen der Salze zeigen die Fluorescenz nicht in so auffallender Weise. Das Sanguinarin dreht die Polarisationsebene nicht; die Lösungen des salzs. Salzes zeigten ähnliche Absorptionserscheinungen, wie Kaliumbichromat, ohne eigentliche Absorptionsstreifen. Das Sanguinarin macht beim Kochen mit Ammoniumchlorid oder -nitrat Ammoniak frei und bildet eine neue, in strohgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die mit Platincyankalium und Goldchlorid Doppelsalze bildet. Salpeters. Blei, schwefels. Kupfer und Chlorkupfer geben mit Sanguinarin krystallisirende gelbe Verbindungen. Normale Doppelsalze werden erhalten beim Versetzen der alkoholischen Lösung von salzs. Sanguinarin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid und Ferridcyankalium; dieselben sind orangegelb bis orangeroth und zum Theil krystallinisch. Filtrirt man eine wässerige Auflösung von schwefels. Sanguinarin durch Knochenkohle, so bleibt in derselben ein basisches Salz zurück und nur freie Schwefelsäure läuft ab. Auch Schweinsblase vermag verdünnten Auflösungen von salzs. Sanguinarin das Alkaloïd vollständig zu entziehen. Die Lösung des salzs. Salzes wird durch Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumplatincyanür, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumzinkjodid, Phosphormolybdänsäure (im Ueberschufs), Kaliumbichromat, Pikrinsäure, Jod in Jodkalium gefällt; mit Kaliumchromat entsteht sofort, mit Tannin erst beim Schütteln Trübung, Leimlösung fällt nicht. Die Niederschläge sind gelb bis bräunlichroth. — Das Sanguinarin wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, indem diese sich gelbroth, beim Erwärmen grünlichbraun bis dunkelgrau färbt. Salpetersäure (selbst rothe rauchende) zerstört die Basis nur schwierig; die anfänglich tief blutrothe Färbung macht beim Kochen und Abdampfen einer gelbrothen Platz und es entsteht eine krystallisirbare Nitrosäure. Beim Einleiten von Chlor in wässerige Lösung von schwefels. oder salzs.

Sanguinarin.

Sanguinarin. Sanguinarin entsteht ein orangegelber voluminöser Niederschlag; das gelbliche Filtrat reagirt stark sauer und entwickelt beim Kochen mit Natron Ammoniak. Das feste Product enthält Chlor und scheint den Character einer schwachen Säure zu besitzen; es liefs sich durch Natriumamalgam nicht wieder in Sanguinarin verwandeln. Das Sanguinarin wird durch saures chroms. oder übermangans. Kali oxydirt; beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Natronlauge wird es ohne Ammoniakentwickelung zersetzt (Morphin entwickelt unter diesen Umständen reichlich Ammoniak und liefert ein licht orangegelbes Filtrat); in der ammoniakalischen Lösung von salpeters. Silber bewirkt Sanguinarin beim Kochen und Stehenlassen keine Veränderung. Durch längeres Kochen des schwefels. Salzes mit Barytwasser tritt keine Spaltung ein, wohl aber erhält man Einwirkung durch stundenlanges Erhitzen auf 150°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung und Zinkstaub treten ammoniakalische Dämpfe auf und es bildet sich ein neuer Körper, dessen farblose alkoholische Lösung rein blau fluorescirt; beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure entsteht eine farblose, violett fluorescirende Flüssigkeit, in der Goldchlorid nach einiger Zeit einen flockigen, licht orangegelben Niederschlag erzeugt. Der neue Körper wird aus saurer Lösung durch Ammoniak gefällt und von Aether aufgenommen.

Buxin. F. A. Flückiger (1) berichtet über das *Buxin*, das Er aus Stamm und Wurzeln von *Cissampelos Pareira L.* darstellte, wo es hauptsächlich in der Rinde und den Markstrahlen enthalten ist. Zu seiner Darstellung zieht man entweder mit Weingeist aus, destillirt ab, versetzt den Rückstand mit Wasser zur Abscheidung von Harz, filtrirt und fällt mit Aetznatron (in eben hinreichender Menge,

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 257; Zeitschr. Chem. 1870, 251; Chem. Centr. 1870, 180.

da es im Ueberschuſs löslich ist). Besser zieht man mit oxalsäure- oder essigsäurehaltigem Wasser aus. Das rohe Alkaloïd wird durch Auflösen in Essigsäure und fractionirte Fällung gereinigt. Man kann es auch in Wasser suspendiren, Kohlensäure einleiten, wobei es sich löst, filtriren und durch Erwärmen wieder ausfällen. Schlieſslich wird es in Aether oder besser in Schwefelkohlenstoff gelöst. An der Luft getrocknet, stellt das Buxin ein sehr lockeres, electrisches, unkrystallinisches weiſses Pulver dar. Es löst sich in Aether und Schwefelkohlenstoff etwas langsam, rascher in Weingeist, Amylalkohol, Benzol und besonders in Chloroform und Aceton. Es reagirt stark alkalisch. Es läſst sich nicht sublimiren, verliert über Schwefelsäure 4,19, bei 100° 8,28 pC. Wasser, sintert bei 145 bis 148° zu einer rothbraunen Masse zusammen und verflüssigt sich bei noch höherer Temperatur. Eine Lösung im vierfachen Gewicht Aceton dreht in einer 25 MM. langen Säule des Wild'-schen Polaristrobometers die Polarisationsebene um 1°,5 nach rechts. In verdünnter Essigsäure gelöst zeigt es folgende Reactionen : Keine Fällung durch Brechweinstein, weiſse reichliche Niederschläge durch phosphors. Natron, salpeters. Kali, Salpetersäure, Jodkalium, Salmiak (mit Salzsäure), Jodkaliumjodquecksilber, Quecksilberchlorid, Kaliumplatincyanür; gelbliche Niederschläge mit Ferro- und Ferridcyankalium, ersterer im Ueberschuſs löslich und durch Ammoniak wieder fällbar. Schwefelcyankalium giebt einen etwas röthlichen, neutrales chromsaures Kali einen hellgelben, Platinchlorid einen etwas dunkleren amorphen Niederschlag. Bloſs der Niederschlag mit Platincyankalium ist (mikro-)krystallinisch. Jodsäure bewirkt keine Veränderung, oder nach einiger Zeit erst Bräunung. Der Niederschlag mit salpeters. Kali ist zwar in Wasser, aber nicht in salpeters. Kali, der mit neutralem chroms. Kali ist in Wasser löslich, sehr schwer in überschüssigem chroms. Kali. Flückiger zeigt, daſs das *Buxin* mit Pelosin und Bebeerin identisch ist und nimmt Bödecker's

Buxin.

Buxin. Formel des Pelosins $C_{18}H_{21}NO_3$ an; das Buxoflavin hält Er für identisch mit Pelluteïn (1) und Sipirin. Ein krystallisirtes Sulfat des Buxins liefs sich nicht erhalten. Das chroms. Salz ist $C_{18}H_{21}NO_3Cr_2O_3 + H_2O$ (verschieden von dem Bödecker'schen Salz), das Chloroplatinat (aus Bebeerin) $C_{18}H_{21}NO_3HCl \cdot PtCl_2$; die Platincyanverbindung verlor (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) bei 120 bis 160° 3 pC. Wasser und gab 19,59 pC. Platin. — Als bei einer Darstellung die Stämme und Wurzeln von Cissampelos mit schwach erwärmtem Wasser ausgezogen und das Alkaloïd mit Natron gefällt wurde, war es von einem zweiten, indifferenten Körper, dem *Deyamittin*, begleitet, der jedoch nicht wieder erhalten werden konnte. Er bleibt beim Behandeln mit Salzsäure zurück und scheidet sich aus kochender alkoholischer Lösung in mikroscopischen hexagonalen Tafeln aus. Sie nehmen mit Schwefelsäure übergossen eine prachtvolle dunkelblaue Farbe an, die in kurzer Zeit durch Grün in Roth übergeht und verschwindet. Im Verlaufe der Untersuchung verrieth sich das Deyamittin gelegentlich durch die grüne oder rothe Farbe, die das Buxin durch Schwefelsäure annahm.

Emetin. J. Lefort (2) stellte das *Emetin* nach einem abgeänderten Verfahren Leprat's dar. Ipecacuanhapulver wird mit Alkohol von 86 pC., dann mit solchem von 56 pC. ausgezogen und der Auszug im Wasserbade zur Syrupdicke concentrirt. Dieser Rückstand, der das Emetin in Verbindung mit der Ipecacuanhasäure enthält, wird mit in wenig Wasser gelöstem Kali (auf 100 Th. Ipecacuanhapulver 2 Th. Kali) und etwa dem gleichen Volum Chloroform in einer wohlverschlossenen, stets gefüllt zu erhaltenden Flasche geschüttelt und mehrere Tage der Ruhe überlassen. Das Chloroform nimmt

(1) Das Pelluteïn scheint schon fertig gebildet neben Pelosin (Buxin) vorhanden zu sein, nicht aus diesem zu entstehen. — (2) J. pharm. [4] IX, 241; Zeitschr. Chem. 1869, 414.

das Emetin auf und durch Verdampfen desselben erhält man einen dunkelbraunen Rückstand, dem man mit einer schwachen Säure das Emetin entzieht; diese Lösung fällt man mit genau der nöthigen Menge Ammoniak, da das Emetin etwas darin löslich ist, wascht mit Wasser aus und befreit zuletzt durch Digestion mit Aether von etwas Harz.

Emetin.

Das Emetin (bei über 50⁰ getrocknet) ist ein sehr leichtes grauliches bis weifsliches Pulver, fast geruchlos und von bitterem Geschmack; es schmilzt bei 70⁰ zu einer braunen, durchsichtigen Flüssigkeit, bräunt sich etwas an der Luft, aber ohne zu zerfliefsen. Es löst sich bei 15⁰ in 1000 Th. Wasser zu einer gelblichen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, in starkem Alkohol und Chloroform in jedem Verhältnifs, ohne beim Verdunsten zu krystallisiren; in Aether und fetten Oelen löst es sich nur äufserst wenig. In Kali und Natron löst es sich sehr leicht, die Lösung oxydirt sich rasch an der Luft; Ammoniak löst weniger Emetin, doch immer eine beträchtliche Menge. Mit Kalk oder Magnesia gemischt der Luft ausgesetzt, färbt es sich safrangelb, in Folge theilweiser Zersetzung oder beigemengten Harzes. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure nehmen das Emetin leicht auf und bilden unkrystallisirbare, in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Salpetersäure bildet mit Emetin ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz, zuerst voluminös, dann sich zu einer braunen pechartigen Masse zusammenballend, unkrystallisirbar. Es löst sich bei 15⁰ in 100 Th. Wasser und kann auch durch doppelte Umsetzung erhalten werden. Es giebt mit alkoholischer Jodlösung und Jod in Jodkalium einen in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag; Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid bilden weifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Verbindungen. Das Doppelsalz mit Platinchlorid ist hellgelb, löslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Das Emetin wird durch molybdäns. Ammoniak und basisch-essigs. Blei gefällt. — Gestützt auf die älteren Analysen von Dumas und Pelletier

Emetin. und die Säurebestimmungen des amorphen Sulfats und Hydrochlorats berechnet Lefort die Formeln :

$$C_{60}H_{44}N_2O_{16};$$

$$C_{60}H_{44}N_2O_{16}.SO_3.HO;$$

$$C_{60}H_{44}NO_{16}.HCl.$$

Die letzten Salze sind neutrale, in Wasser und Weingeist leicht lösliche braune Massen. — Die Ipecacuanha enthält nicht über 1 pC. Alkaloïd.

Kohlenhydrate und Aehnliches. Kohlenhydrate und Phosphorchlorid. Kocht man, nach A. Baeyer (1), Traubenzucker mit einem Gemenge von Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid mit Wasser, so scheiden sich amorphe farblose Flocken ab, die sich beim Kochen in Wasser lösen; bei längerem Erwärmen zersetzt sich der Zucker unter Bräunung. Baumwolle verhält sich ähnlich; erhitzt man dagegen Schiefsbaumwolle mit etwa 6 Th. Fünffach-Chlorphosphor und etwas Phosphoroxychlorid auf 200°, so löst sich dieselbe ohne Bräunung in dem Phosphoroxychlorid auf. Verjagt man dieses und den aufgelösten Fünffach-Chlorphosphor bei 170° durch einen trockenen Luftstrom, so bleibt eine zähe farblose Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einem spröden Gummi erstarrt. Dieser Körper besitzt einen lange haftenden Geruch nach Chlorphosphor, ist in Aether und Alkohol löslich. In Wasser ist er unlöslich, beim Kochen damit findet Zersetzung statt und es hinterbleibt eine schmierige Masse. Kalilauge löst die Substanz unter Bräunung beim Erwärmen; Jodwasserstoff damit erhitzt, scheidet Jod ab.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 54; Zeitschr. Chem. 1869, 345; Bull. soc. chim. [2] XII, 292.

Invertzucker.

Ueber die Natur des Invertzuckers macht E. J. Maumené (1) Angaben, die von Dubrunfaut (2) lebhaft bestritten werden. — Maumené stellte reinen Invertzucker dar, durch Waschen von farblosem Candis mit Aether und absolutem Alkohol, Auflösen im vier- bis fünffachen Gewicht destillirten Wassers und Versetzen mit 1 CC. rauchender Salzsäure (zur Inversion von wenigstens 1 Kilogrm. hinreichend). Die Lösung wurde 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt bis zur beginnenden Färbung, die Salzsäure durch Silberoxyd und dieses wieder durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der so erhaltene, schwach blonde Invertzucker scheidet bald Krystalle von Glucose aus und gleicht hellem Honig; er ist neutral, von äufserst angenehmem Geschmack und löst sich ohne jeglichen Rückstand. Zur Scheidung der Glucose von der Levulose wurde Invertzucker mit der nöthigen Menge Kochsalz versetzt und die Lösung zuerst auf dem Wasserbad, dann über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Man erhält so eine sehr hübsche Krystallisation von Chlornatriumglucosat, während die Mutterlauge selbst bei längerem Stehen im Vacuum keine Krystalle des Levulosats absetzt. Die Ausbeute an Glucosat zeigte (nach verschiedenen Versuchen), dafs im Invertzucker 12,14 pC. Glucose enthalten sei, wonach Maumené 87,86 pC. Levulose darin annimmt. Das Glucosat aus Invertzucker stimmt in Zusammensetzung und Krystallform mit dem gewöhnlichen überein; es zeigt ebenfalls Deversion oder Verminderung des Rotationsvermögens auf (ungefähr) die Hälfte, doch tritt hier die vollständige Deversion schon in $1^3/_4$ Stunden ein, gleichviel ob die Lösung concentrirt oder nicht, während bei dem

(1) Compt. rend. LXIX, 1008, 1197, 1242; zum Theil Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 744; Zeitschr. Chem. 1870, 149. — (2) Compt. rend. LXIX, 1151, 1366.

Invertzucker. andern Glucosat 7 Stunden erforderlich sind. — Eine andere Scheidung der Glucose wurde dadurch bewerkstelligt, dafs Er den möglichst getrockneten Invertzucker auf Platten aus Biscuitmasse ausbreitete, die stets etwas über $^6/_7$ absorbirten. — Das Chlornatriumglucosat wird beim Erhitzen vor 140 bis 145° nicht verändert; dann schmilzt es, wird bald blasig, verbreitet Geruch nach Caramel und giebt Wasser ab. Auf 180° erhalten, verliert es 16 Aeq. Wasser, bei 240° zwei weitere Aequivalente, wodurch es in Chlornatrium und Caramelin $C_{12}H_4O_4$ übergeht. — Invertzucker zeigt nach der Krystallisation Drehung nach rechts, doch zeigt er auch Deversion, wie reine Glucose. (Das Präparat stammt aus dem Jahre 1856.) Er zeigt sie nicht allein im gewöhnlichen Zustand (mit der krystallisirten Glucose), sondern läfst sich auch nicht durch Schmelzen auf dem Wasserbad in linksdrehenden Zustand versetzen. Der Uebergang in den linksdrehenden Zustand kann jedenfalls nur äufserst langsam vor sich gehen.

Dubrunfaut macht in Seiner Entgegnung auf die Unzulänglichkeit der Bestimmungen durch Auskrystallisiren und Absorbiren aufmerksam, wogegen Maumené Seine Angaben aufrecht halten zu müssen glaubt.

Anstatt durch Salzsäure läfst (nach Maumené) sich die Inversion auch durch Schwefelsäure bewerkstelligen.— Als Er Invertzucker vor der Krystallisation mit Kalkmilch behandelte, erstarrte die Masse wie ziemlich dünn angerührter Gyps. Sie wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. (Das lösliche Kalksalz wäre nach Dubrunfaut das Glucosat, das unlösliche das Levulosat.) Das lösliche Salz beträgt viel mehr an Gewicht, als das unlösliche. Hiernach wäre viel mehr Glucose, als Levulose vorhanden; und doch giebt Maumené an, dieses Resultat stimme mit dem vorigen, wo Er viel mehr Levulose erhalten haben will. Das lösliche Salz wird durch Kohlensäure nur theilweise zerlegt und die Fällung des gelöst bleibenden Kalkes gelingt erst durch stärkere Säuren,

z. B. Oxalsäure, wobei eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit resultirt. Es besteht demnach aus zwei Kalkverbindungen : die eine könnte vielleicht als Verbindung mit Glucose oder einem anderen Zucker betrachtet werden, die andere scheint den Kalk an eine schon mehr säureartige Substanz gebunden zu enthalten. Das unlösliche Kalksalz läſst sich durch Kohlensäure völlig zerlegen und hinterläſst einen neutralen Syrup. Sämmtliche drei Zersetzungsproducte sind *ohne jegliche Wirkung auf polarisirtes Licht und reduciren Kupferoxyd nicht.* Jede Anwendung von Wärme ist bei den Producten aus dem löslichen Kalksalz indessen zu vermeiden, da sie sonst sich färben und auf die Kupferlösung einwirken; die Einwirkung wächst proportional mit der Färbung. Das Product des unlöslichen Kalksalzes wird beim Kochen, auch bei Zusatz von etwas Salzsäure, nicht verändert. Der kohlens. Kalk aus dem löslichen Salz war bläulich-grau gefärbt und gab beim Lösen in verdünnter Salzsäure eine dichroistische, optisch-inactive Flüssigkeit. Auch die *Fermentation élective* Dubrunfaut's lieſs sich nicht nachweisen.

Invertzucker.

In Seiner Entgegnung hierauf hält Dubrunfaut Seine Behauptungen über die Zusammensetzung des Invertzuckers aufrecht und giebt eine genauere Beschreibung der Trennung von Glucose und Levulose durch Kalk. Das unlösliche Levulosat krystallisirt gut in nadelförmigen Prismen mit doppeltem Brechungsvermögen; Wasser löst davon weniger als 0,003; sie sind in Wasser bei 40 bis 50°, noch mehr bei 100°, leicht zersetzbar.

Stärkmehl.

Musculus (1) giebt Folgendes zur chemischen Constitution des Stärkmehls. Stärkmehl spaltet sich in Berührung mit Diastase in Traubenzucker (1 Th.) und Dextrin (2 Th.) (2). Doch ehe der Proceſs so weit vorgeschritten

(1) Compt. rend. LXVIII, 1267; J. pharm. [4] X, 11; Zeitschr. Chem. 1869, 446. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 502.

Stärkmehl. ist, dafs Jod keine Färbung mehr hervorruft, tritt ein Punkt ein, wo Jod violett oder rothviolett färbt; man nimmt an, es habe sich hierbei *Dextrin*, eine isomere Modification des Stärkmehls, gebildet. Um zu zeigen, dafs dieses Dextrin das Product einer ersten Spaltung sei und dafs durch Diastase wenigstens 2 Aeq. (?) Traubenzucker sich bilden, suchte Musculus vergebens die Sacharification bei gegebenem Zeitpunkte zu unterbrechen. Auch liefs sich dieses Dextrin nicht in wässeriger Lösung vom löslichen Stärkmehl und dem andern, durch Jod nicht gefärbten Dextrin vollständig trennen, doch gelang es auf folgende Weise es in unlöslichem Zustande zu erhalten. Erhitzt man Stärkmehl in geschlossenen Gefäfsen mit Essigsäure, die etwa ein Zehntel Wasser enthält, so bildet sich neben Traubenzucker ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der ganz die Form des Stärkmehls bewahrt, aber durch Jod röthlich gefärbt wird. In Wasser lösen sich die Körner theilweise, ohne Kleister zu bilden; die Lösung wird durch Jod violett gefärbt. Mit Kartoffelstärke gelingt der Versuch besser. Mit kaltem Wasser von allen löslichen Theilen befreit, ist der Rückstand gelatinös; beim Trocknen wird er hornartig. Er besteht gröfstentheils aus unlöslichem Dextrin, in Berührung mit Diastase löst er sich bis auf einen geringen Rest; es bilden sich hierbei 20 bis 23 pC. Zucker, dieses Dextrin wäre hiernach Stärkmehl weniger Zucker und nicht demselben metamer. Erhitzt man Kartoffelstärke mit Eisessig, so erhält man neben unlöslichem Dextrin nur sehr wenig Traubenzucker, dieser ist wahrscheinlich als Glucosan ausgetreten; dasselbe findet bei der Fabrikation von Gommeline (Leiocome) statt. Der Rückstand, der bei Einwirkung von Diastase bleibt, besteht aus den festesten Theilen der Amylumkörner; er nähert sich der Cellulose, färbt sich mit Jod gelblich-roth und nach der Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure blau. Er gleicht sehr der Amyloïdsubstanz, die man im thierischen

Körper bei gewissen Krankheiten findet. Der Theil, den Diastase löst, scheint mit Glycogen identisch zu sein.

Inulin.

Dragendorff (1) stellt in ausführlichen Mittheilungen die über *Inulin* früher veröffentlichten Beobachtungen, sowie die Resultate Seiner Versuche zusammen. Er fand das Inulin nur in den Wurzeln der zur Familie der Synantheren gehörigen Pflanzen. Der Gehalt an Inulin wechselt sehr mit dem Alter der Wurzeln, ihrem Standort und der Zeit der Aufbewahrung derselben. In 100 Th. der bei 100° getrockneten Wurzeln fand Er folgende Mengen von Inulin : In *Inula Helenium* 22,3 bis 44,3; *Taraxacum officinale* 24,3; *Cichorium Intybus* 36,5; *Dahlia* 34 bis 42,5; *Carlina acaulis* 21,9; *Lappa tomentosa* 27,0; *Arnica montana* 9,7; *Helianthus annuus* 0. Zur Darstellung empfiehlt Er Georginenknollen zu zerreiben, den abgepreſsten Saft 18 Stunden stehen zu lassen und ihn hierauf fractionirt mit Weingeist zu fällen. Zuerst schlägt man durch Zusatz eines gleichen Volums Weingeist von 80 pC. fremde Stoffe nieder, filtrirt und fällt mit zwei weiteren Volumen Weingeist das Inulin aus. Man trocknet bei 30° in einem Luftstrom.

Das bei 120° getrocknete Inulin entsprach der Formel $C_6H_{10}\Theta_5$; es ist sehr hygroscopisch, geht aber keine bestimmte Verbindung mit Wasser ein (2).

Das Inulin verwandelt sich beim Erwärmen mit Wasser auf etwas über 50° in die lösliche Modification und scheidet sich aus dieser Lösung nur allmälig und zwar in Folge der Berührung mit Luft (darin suspendirter Staubtheile) ab. Eine solche Lösung verhält sich bei der Dialyse den colloïdalen Körpern ähnlich (es diffundirt durch Pergamentpapier eine Lösung, welche nur 0,25 pC. Inulin enthält). Dragendorff nimmt hiernach an, daſs das Inulin in

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 429, 501, 551, 599, 651. — (2) Vgl. Dubrunfaut, Jahresber. f. 1856, 673.

Inulin. zwei Modificationen existirt, einer krystallinisch-schwerlöslichen und einer amorph-leichtlöslichen, welche leicht in einander übergeführt werden können. Weingeist von 98 pC. löst bei 16° 0,023 pC. Inulin; dagegen lösen 100 CC. einer Mischung von 1 Vol. Inulinlösung und 3 Vol. Weingeist von 90° 0,1 Grm. Inulin. Das spec. Gewicht des trockenen Inulins ist 1,470.

Das Inulin verwandelt sich beim Erwärmen mit Wasser auf 100° in offenen Gefäfsen nicht in Zucker; in geschlossener Röhre geht es beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (?) in linksdrehenden Zucker über. Gleichzeitig entsteht aber hierbei ein *Zwischenproduct*, welches dem Inulin isomer zu sein scheint, durch *viel* Weingeist harzartig gefällt wird und in kaltem Wasser leicht löslich ist. Es reducirt erst bei längerem Kochen die Fehling'sche Lösung. Es scheint ferner optisch unwirksam zu sein. Aufser diesem mit dem *Levulin* von G. Ville und Joulie (1) identischen Körper entsteht bei kürzerer Einwirkung des Wassers noch ein *Metinulin* genanntes Product, welches leicht durch Weingeist gefällt wird und die Fehling'sche Lösung leichter als Inulin reducirt.

Ferrouillat und Savigny (2) haben mehrere *Acetylverbindungen* des *Inulins* dargestellt. Sie fanden dabei, dafs das Inulin aus Alantwurzel (*Inula Helenium*) ein Molecularrotationsvermögen $(\alpha) = -32^{0},5$ zeigt, während für Inulin aus Dahlia $(\alpha) = -26^{0}$ beobachtet wurde. Durch Kochen von 1 Th. Inulin mit 1 Th. Essigsäure-Anhydrid und 2 Th. Eisessig wurde eine durch Wasser nicht fällbare Lösung erhalten, welche auf Zusatz von Aether eine teigige Masse abschied. Nach dem Trocknen blieb eine hellgelbe amorphe Masse zurück, die in Wasser

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 741. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1571; J. pr. Chem. CVII, 434; Chem. Centr. 1869, 684; Zeitschr. Chem. 1869, 509; Bull. soc. chim. [2] XII, 209.

Inulin.

sehr leicht löslich war, bitter schmeckte und auch in Alkohol sich löste. Durch Verseifen wurde darin 29 bis 30 pC. Acetyl gefunden (für beide Inulinarten). Es ist hiernach ein *Triacetylderivat* $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. Aus Dahlia-Inulin dargestellt ergab sich $(\alpha) = -20$; für das Acetylproduct aus Inula-Inulin $(\alpha) = -32^0$.

Beim Kochen von Inulin aus Inula mit 2 Th. Essig-Anhydrid entstand eine weder durch Wasser noch durch Aether fällbare Lösung; sie wurde mit Wasser vermischt auf dem Wasserbad eingedampft, wobei ein in Wasser unlöslicher brauner Rückstand blieb. Er wurde in Weingeist gelöst, durch Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten daraus als gelbliche amorphe Masse erhalten, welche (durch Verseifung bestimmt) 40 pC. Acetyl enthielt, entsprechend der Formel $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$. $(\alpha) = -25^0$. Bei gleicher Behandlung gab Inulin aus Dahlia ein Product, welches 34 pC. Acetyl enthielt und ein Mol.-Rotationsvermögen $(\alpha) = -14^0$ zeigte.

Durch Erhitzen von Inulin (aus Inula) mit 3 Th. Essig-Anhydrid zum Kochen wurde ein in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches Product erhalten, welches 48 pC. Acetyl enthielt, entsprechend der Formel $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$; es war schwach rechtsdrehend. Aus Dahlia-Inulin wurde bei gleicher Behandlung ein mehr rechtsdrehendes Product erhalten, welches 6 Aeq. Acetyl enthielt $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. Unter nahezu denselben Umständen wurde aus Inula-Inulin einmal ein durch Wasser unmittelbar fällbares Product erhalten, welches bei der Verseifung nahezu 8 Aeq. Acetyl ergab. Es ist nicht verständlich, wie die Verfasser hiernach zu dem Schlufs gelangen, dafs das Inulin aus Alantwurzel der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, das aus Dahlia dagegen der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ entspreche (Analysen sind nicht angegeben).

Durch Erhitzen von Inulin aus Dahlia mit 2 bis 3 Th. Essig-Anhydrid auf 160° (in verschlossenen Gefäfsen) erhielten Sie ein in Wasser lösliches Acetylderivat, *rechts-*

drehend $(\alpha) = + 55^0$ und ein in Wasser unlösliches Derivat $(\alpha) = + 35^0,5$. In beiden Körpern ergab die Verseifung 35 pC. Acetyl. Das unlösliche Product gab hierbei eine harzartige, in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Masse von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_8$. Sie ist rechtsdrehend (vgl. Schützenberger und Naudin S. 751). Inulin aus Inula gab hierbei nur eine schwarze Masse und wenig rechtsdrehenden Syrup.

Acetylderivate der Kohlenhydrate.

P. Schützenberger und Naudin (1) berichten über die *Acetylderivate der Kohlenhydrate*, die Sie mittelst Essigsäureanhydrid darstellten. — *Cellulose* (Baumwolle oder schwedisches Filtrirpapier) mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt, löst sich zu einem dicken Syrup, der, in Wasser gegossen, weifse Flocken von *Triacetylcellulose* $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ liefert. Diese löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, dagegen in concentrirter Essigsäure und läfst sich mit Alkalien leicht unter Rückbildung von Cellulose verseifen. Mehr als drei Acetyle lassen sich nicht einführen; wendet man nur 2 Th. Anhydrid an und erhitzt auf 150°, so schwillt die Baumwolle auf, ohne sich zu lösen, indem sich *Mono-* und *Diacetylcellulose* bilden. — Erhitzt man *Stärkmehl* mit einem Ueberschufs an Anhydrid auf 140°, so quillt es auf, ohne sich zu lösen. Die Masse giebt, mit Wasser gewaschen, *Triacetylstärkmehl* $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$, als weifsen amorphen, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure unlöslichen Körper, der Jod nicht bläut und unter Regeneration von Stärkmehl sich verseifen läfst. Erhitzt man dagegen das Gemenge von Stärkmehl und Anhydrid auf 160°, so löst sich die aufgequollene Masse und man erhält auf Wasserzusatz *Triacetyldextrin* $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$.

(1) Compt. rend. LXVIII, 814; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 163, 556; Zeitschr. Chem. 1869, 264; Chem. Centr. 1869, 681; Bull. soc. chim. [2] XII, 107, 204.

Acetylderivate der Kohlenhydrate.

Es ist weifs, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, aber löslich in Eisessig, und liefert beim Verseifen *Dextrin*. Es läfst sich auch direct aus Dextrin darstellen. — *Glycogen* mit überschüssiger wasserfreier Essigsäure auf 155° erhitzt, quillt auf, ohne sich zu lösen; man erhält beim Waschen mit Wasser amorphes weifses *Triacetylglycogen* $\Theta_6H_7(\Theta_2H_3\Theta)_3\Theta_5$, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, liefert beim Verseifen wieder Glycogen. — *Arabin* mit etwa 2 Th. Anhydrid auf 150° erhitzt, quillt auf, mit heifsem Wasser und Alkohol gewaschen liefert die Masse *Diacetylarabin* $\Theta_6H_8(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta_5$ als amorphes weifses, in heifsem Wasser unlösliches Pulver, das beim Verseifen lösliches Arabin regenerirt. Bei Anwendung von überschüssigem Anhydrid und Erhitzen auf 180° bildet sich diesem völlig gleichendes *Triacetylarabin*. — *Inulin* liefert *Triacetylinulin* $\Theta_6H_7(\Theta_2H_3\Theta)_3\Theta_5$, löslich in Wasser, von bitterem Geschmack, gegen 110° zu einem Syrup schmelzend, der glasartig, durchsichtig und farblos erstarrt. Alkalien verseifen es unter Regeneration eines weifsen, in Wasser unlöslichen und über 100° schmelzenden Körpers. — Essigsäureanhydrid wirkt auf Zuckerarten sehr energisch bei seinem Siedepunkt ein. Das Acetyl läfst sich durch Verseifen mit Wasser bei 160° bestimmen. *Traubenzucker* mit $2^1/_2$ Th. Anhydrid im offenen Gefäfs erhitzt, liefert *Diacetyltraubenzucker* $\Theta_6H_{10}(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta_6$ als feste farblose Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, von sehr bitterem Geschmack, über 100° schmelzend. Erhitzt man dieses Product von Neuem mit etwa seinem doppelten Gewicht Anhydrid auf 140°, so erhält man *Triacetyltraubenzucker*, in reinem Wasser wenig, dagegen in essigsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Erhitzt man dieses Product wieder mit viel überschüssigem Anhydrid 24 Stunden auf 160°, so erhält man ein in essigsäurehaltigem Wasser unlösliches Product, das nach der Analyse *Octoacetylrohrzucker* $\Theta_{12}H_{14}(\Theta_2H_3\Theta)_8\Theta_{11}$ [möglicherweise auch *Tetracetyltraubenzucker* $\Theta_6H_8(\Theta_2H_3\Theta)_4\Theta_6$]

ist (1). *Rohrzucker* liefert unter gleichen Umständen dasselbe Product (das Rotationsvermögen wurde nicht geprüft). *Milchzucker* mit Essigsäure (Anhydrid?) auf 140° erhitzt löst sich; das Product liefert in Wasser gegossen eine schleimige, rasch pulverig werdende Masse, die gegen 52° wieder weich wird und dieselbe Zusammensetzung wie das vorige Derivat hat.

Acetylderivate des Mannits.

Im Anschlufs an die vorhergehenden Beobachtungen untersuchte E. Grange (2) die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf *Mannit*. Beim Erhitzen in offenen Gefäfsen mit Essigsäureanhydrid, das 10 bis 15 pC. Eisessig enthielt, löste sich der Mannit allmälig; die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer anscheinend krystallinischen krümeligen Masse, die über Asbest filtrirt und mit siedendem absolutem Alkohol gewaschen wurde. Dieser nahm die Essigsäure und etwas syrupartige Masse (siehe unten) weg und es blieb eine feste, leichte, weifse Masse, in siedendem Alkohol kaum löslich, woraus sie sich flockig ausscheidet, unlöslich in Aether, löslich in Essigsäure, leicht löslich in Wasser, von schwach zuckerartigem, bitterem Geschmack. Sie ist sehr schwach rechtsdrehend. Die Analyse der im Vacuum oder bei 120° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{12}H_{23}(C_2H_3O)O_{10}$. Auf 120° erhitzt, schmilzt sie unter Abgabe weifser Dämpfe und verwandelt sich in eine amorphe, feste und durchsichtige Masse, die, sich selbst überlassen, wieder in die ursprüngliche Substanz übergeht. Bei der Verseifung erhält man eine syrupartige, schwach zuckersüfse Masse, die mit Berthelot's Mannitan identisch zu sein scheint, dessen Formel hiernach vielleicht $C_{12}H_{24}O_{10}$ sein dürfte. — Läfst man die Einwirkung des Anhydrids andauern, so erhält man einen dicken Syrup,

(1) Vgl. Bemerkungen von Fittig, Zeitschr. Chem. 1869, 266 (Anmerk). — (2) Compt. rend. LXVIII, 1326; Zeitschr. Chem. 1869, 448; Chem. Centr. 1869, 683; Bull. soc. chim. [2] XII, 104.

aus dem Wasser weiſse Krystallkörner von *Hexacetylmannit* $C_6H_8(C_2H_3O)_6O_6$ fällt. Sie wurden aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt und zeigten kein Rotationsvermögen; die Substanz schmilzt gegen 100° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Die essigsäurehaltige Mutterlauge gab beim Eindampfen einen farblosen durchsichtigen Syrup, fast fest, von stark bitterem Geschmack, sehr löslich in Wasser, Essigsäure und Alkohol, stark rechtsdrehend ($\alpha = 22^0 60$). Er scheint mit Berthelot's *Essigsäuremannitan* identisch; die Analyse führte zur Formel $C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4$.

Acetylverbindungen der Gerbsäure.

R. v. Fellenberg (1) erhielt aus Morin- und Eichengerbsäure bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid Essigsäureverbindungen, die den von Schützenberger beschriebenen ganz analog sind.

Pyroxylin.

W. F. Gintl (2) zeigte, daſs *Pyroxylin* durch concentrirte Schwefelsäure *in der Kälte* vollständig in Salpetersäurehydrat und eine gepaarte Schwefelsäure, mit gröſster Wahrscheinlichkeit Braconnot's *Holzschwefelsäure*, zerlegt wird. Er betrachtet hiernach das Pyroxylin, wie dieſs gewöhnlich geschieht, als einen Salpetersäureäther $C_6H_9O_5 . (NO_3)_3$.

Gummisäure.

G. Felsko (3) stellte die *Gummisäure* nach dem von Reichardt (4) angegebenen Verfahren aus Traubenzucker dar, und analysirte sie selbst und einige Salze. Für die krystallisirte Säure giebt Er die Formel $C_8H_5O_{10}$; sie verliert bei 110° nicht an Gewicht, zwischen 110 und 120° entwickelt sie brenzliche Dämpfe. Die flüssige, über Chlorcalcium eingetrocknete Säure enthält 9 HO mehr.

In den Salzen der Säure wurde fast stets nur der Gehalt an Basen durch die Analysen ausgemittelt und die

(1) Chem. Centr. 1869, 797. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 809; J. pr. Chem. CVII, 478; Zeitschr. Chem. 1869, 703. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 356; Zeitschr. Chem. 1869, 228; Bull. soc. chim. [2] XII, 325. — (4) Jahresber. f. 1863, 575.

Gummisäure.

Formel daraus, unter Zurechnung der zur Uebereinstimmung nöthigen Menge von Wasser, abgeleitet. Eine directe Bestimmung des Wassers oder Elementaranalysen wurde nicht vorgenommen.

Als *neutrale* Salze werden beschrieben :

$3 KO . C_6H_5O_{10} + 3 HO$
$3 NaO . C_6H_5O_{10} + 2 HO$
$3 NH_4O . C_6H_5O_{10} + 4 HO$
$3 BaO . C_6H_5O_{10} + 6 HO$
$3 CaO . C_6H_5O_{10}$
$3 AgO . C_6H_5O_{10}$
$3 AgO . C_6H_5O_{10} + 5 HO$
$3 CoO . C_6H_5O_{10} + 2 HO$
$3 ZnO . C_6H_5O_{10}$
$3 CdO . C_6H_5O_{10} + 2 HO$
$3 CuO . C_6H_5O_{10} + 5 HO$
$3 PbO . C_6H_5O_{10} + 3 HO$ od. $5 HO$
$3 SnO . C_6H_5O_{10}$.

Als saure Salze wurden beschrieben :

$2 KO . HO . C_6H_5O_{10} + 4 HO$
$2 NaO . HO . C_6H_5O_{10}$
$2 LiO . HO . C_6H_5O_{10} + 4 HO$
$2 NH_4O . HO . C_6H_5O_{10} + 5 HO$
$2 BaO . HO . C_6H_5O_{10}$
$2 CaO . HO . C_6H_5O_{10} + 2 HO$
$2 SrO . HO . C_6H_5O_{10} + HO$
$2 NiO . HO . C_6H_5O_{10} + 3 HO$
$2 AgO . C_6H_5O_{10}$
$2 HgO . HO . C_6H_5O_{10} + 6 HO$.

Die krystallisirte Säure wird hiernach als *Anhydrid* bezeichnet. Sie wirkt circularpolarisirend, linksdrehend. Mit Ausnahme der zum Theil krystallisirbaren Alkalisalze sind sämmtliche übrigen Salze flockige Niederschläge.

Die von A. Claus (1) dargestellte, als *Oxymalonsäure* bezeichnete Säure hält E. Reichardt (2) für ein weiteres Zersetzungsproduct der Gummisäure.

(1) Jahresber. f. 1868, 760. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 369.

Glucoside. P. Schützenberger (1) versuchte die Synthese von Glucosiden vermittelst der Acetylderivate der Zuckerarten (vgl. S. 751). — Erhitzt man ein Gemenge von *Saligeninnatrium* $C_{14}H_{13}NaO_{4}$ und Triacetyltraubenzucker in Benzol auf dessen Siedepunkt, so bildet sich Monoacetylsaliretin $C_{14}H_{11}(C_{2}H_{3}O)O_{2}$, Zucker-Natrium (oder ein analoges Salz), essigs. Natron und in geringer Menge ein in Wasser, Alkohol, Benzol lösliches Product, das durch Bleiessig gefällt und durch verdünnte Schwefelsäure glatt in Saliretin und Traubenzucker zerfällt. Wendet man statt der Triacetyl- die Diacetylverbindung des Trauben- oder Rohrzuckers an, so erhält man die gleichen Reactionen. Bessere Resultate erhält man durch Erhitzen von Acetyltraubenzucker mit der Bleiverbindung des Saligenins bei Gegenwart von Wasser. — Erhitzt man eine wässerige Lösung von Acetylrohrzucker mit der Bleiverbindung des Rhamnetins auf 120°, so bildet sich essigs. Blei und ein Glucosid, das in Wasser und Alkohol löslich ist und mit Alaun gebeizte Gewebe gelb färbt. Das Glucosid fällt mit dem essigs. Blei nieder und wird durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in Traubenzucker und Rhamnetin zerlegt. — Die Essigsäureverbindungen der Zuckerarten, des Amygdalins, Salicins, Tannins liefern beim Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von benzoës. Natron essigs. Natron und die entsprechenden Benzoësäurederivate.

Arbutin. H. Schiff (2) hat in dem *Arbutin* ähnliche Substitutionen vorgenommen, wie in dem Salicin (vgl. diesen Ber. S. 761). Durch Erwärmen mit Acetylchlorid oder -Anhydrid erfolgt die Einführung des Acetyls mit großer Leichtig-

(1) Compt. rend. LXIX, 350; Zeitschr. Chem. 1869, 632; Chem. News XX, 161; Bull. soc. chim. [2] XII, 200. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 237; kurze Anzeige Zeitschr. Chem. 1869, 519; Chem. Centr. 1870, 38, 602; Bull. soc. chim. [2] XIII, 243.

Arbutin. keit, und die Reindarstellung geschieht in der nämlichen Weise, wie bei Salicin. Man erhält *Pentacetarbutin* $C_{12}H_{11}O_7(C_2H_3O)_5$ in weifsen Krystallblättchen, die unlöslich in Wasser, ziemlich in Aether, sehr löslich in heifsem Weingeist sind. Durch Kochen mit Schwefelsäure und Weingeist zersetzt es sich in Essigäther, Glycose und Hydrochinon. Durch Behandlung von Arbutin mit Benzoylchlorid, zuletzt bei 100°, wird *Pentabenzarbutin* $C_{12}H_{11}O_7(C_7H_5O)_5$ als schimmerndes Krystallpulver erhalten. Es löst sich nicht in Wasser und ist auch in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Gleichzeitig entsteht auch in geringer Menge *Dibenzarbutin* $C_{12}H_{14}O_7(C_7H_5O)_2$, welches in Aether gelöst bleibt und als weifses Pulver erhalten wird. Durch Erhitzen mit Essiganhydrid werden darin noch 3 At. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt.

Durch Erhitzen von Dinitroarbutin mit Essiganhydrid zum Kochen, Zusatz von Aether und Eindampfen der Aetherlösung erhält man eine zähe Masse, welche mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, kleine hellgelbe Nadeln von *Dinitropentacetylarbutin* $C_{12}H_9(NO_2)_2O_7(C_2H_3O)_5$ giebt. Es ist nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist, leicht in heifsem Weingeist löslich. In Säuren löst es sich mit gelber Farbe. Dinitroarbutin löst sich in Alkalien mit rothgelber Farbe auf, eben so löst es sich in Kalk- und Barytwasser. Mit basisch-essigs. Blei giebt es einen pomeranzengelben Niederschlag, der beim Erwärmen sich löst und beim Erkalten krystallinisch ausfällt. Der Gehalt an Bleioxyd wechselt zwischen 54 und 64 pC.

Das Arbutin wird durch kohlens. Silber in der auf 50 bis 60° erwärmten Lösung oxydirt; man erhält eine gelbe Lösung, die beim Eindampfen einen Syrup hinterläfst, auf Zusatz von Weingeist aber krystallinische Flocken abscheidet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{30}O_{14}$, wonach sie als *Glycochinhydron* bezeichnet werden können. Sie schmecken nicht bitter. Essiganhydrid

giebt damit ein Acetylderivat. Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure erfolgt Rückbildung von Arbutin.

Das Arbutin färbt sich mit verdünntem Eisenchlorid blau; die beschriebenen Derivate zeigen diese Reaction nicht mehr. Zum Nachweis des Arbutins behandelt Schiff dasselbe mit zwei Tropfen concentrirter Salpetersäure, kocht dann mit 4 CC. Weingeist und 1/2 CC. Schwefelsäure längere Zeit, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Kalilauge, worauf die violette Färbung des Dinitrochinons (1) hervortritt.

Schiff drückt die Constitution des Arbutins durch die Formel $C_6H_7(OH)_4O . O . C_6H_4 . OH$ aus.

Amygdalin.

In einer folgenden Abhandlung entwickelt H. Schiff (2) Seine Ansichten über die Constitution des Amygdalins und theilt Versuche zur Begründung derselben mit. Als Constitutionsformel schlägt Er vor:

$$C_6H_7O(OH)_4 . O . C_6H_7(OH)_3O . O . C_7H_6 . CN,$$

oder abgekürzt:

$$C_{12}H_{14}O_4\begin{cases}(OH)_7\\ C_7H_6 . CN.\end{cases}$$

Durch Kochen von Amygdalin mit Essiganhydrid, Zusatz von Aether und Verdunsten der Lösung erhält man Krystalle, welche durch Behandlung mit Wasser von beigemengtem Amygdalin befreit und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, in langen seideglänzenden weifsen Nadeln erhalten werden. Es ist *Heptacetylamygdalin* $C_{12}H_{14}O_4\begin{cases}(O . C_2H_3O)_7\\ C_7H_6 . CN\end{cases}$; in Wasser ist es unlöslich, mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich, wie das Amygdalin, roth.

Bei obiger Darstellung entstehen auch noch weniger

(1) Vgl. Strecker, im Jahresber. f. 1861, 772. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 337; kurze Mittheil. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 743; Compt. rend. LXIX, 1236; Zeitschr. Chem. 1869, 708; Chem. Centr. 1870, 39, 519.

Amygdalin. vollständig acetylirte Amygdaline, welche als in Aether unlöslich zurückbleiben. Durch Behandlung von trockenem Amygdalin mit Benzoylchlorid tritt bei 120° Bräunung ein, bei 70 bis 80° erhält man ein Gemenge von Di- und Tribenzoylamygdalin als weifse, in Weingeist lösliche, in Wasser unlösliche Masse.

Amygdalin und Phosphorchlorid entwickeln bei schwachem Erhitzen zunächst den Geruch nach Chlorcyan; es entweicht Salzsäure und es destillirt Phosphoroxychlorid, aber kein Benzoylchlorid. Der harzige Rückstand giebt beim Erhitzen mit Wasser Bittermandelöl und ein gelbes chlorhaltiges Oel, vielleicht Chlorobenzol $C_7H_6Cl_2$. Die Benzoylamygdaline geben mit Phosphorchlorid dagegen Benzoylchlorid. Amygdalin giebt mit Brom in concentrirter wässeriger Lösung ein braunes Oel, zersetzbar durch Wasser ohne Bildung von Benzoësäure. Benzoylamygdaline geben hierbei Benzoësäure. Anilin wirkt auf Amygdalin bei 160 bis 180° allmälig ein; durch Behandeln mit Alkohol und Fällen mit Aether erhält man ein zimmtfarbenes Pulver, das nach Schiff der Formel $C_{26}H_{32}N_2O_{10}$ entspricht. In Wasser ist es löslich, zerfällt aber beim Kochen damit in Anilin und Amygdalin. Schiff nimmt hiernach an, dafs der Anilinrest in den Glycoserest eingetreten sei. Für die *Amygdalinsäure* schlägt Schiff die Formel $C_{20}H_{28}O_{13}$ vor, indem das Glied CN des Amygdalins in CO_2H verwandelt wird. Er erhielt sie als weifse krystallinische, dem schwammig aufgeblasenen Chlorcalcium ähnliche Masse. Durch Kochen von Amygdalinsäure mit überschüssigem Essiganhydrid, Abdestilliren des Ueberschusses bei 120° erhält man eine terpentinartige gelbe Masse von Honiggeruch, welche mit Wasser behandelt, in heifsem Weingeist gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt wird. Die sich abscheidende *Heptacetylamygdalinsäure* $C_{12}H_{14}O_4\begin{cases}(O\,.\,C_2H_3O)_7\\ C_7H_6\,.\,CO_2H\end{cases}$ ist ein weifses, stärkmehlartiges Pulver, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr löslich in heifsem Wein-

geist. Nachdem sie bei 110° geschmolzen ist, erstarrt sie glasartig. Bei der Zerlegung mit Normalalkali verbraucht das Molecul derselben 8 Aeq. Alkali. Durch Barytwasser wird sie schon bei gelindem Erwärmen vollständig in essigs. und amygdalins. Baryt verwandelt. Amygdalin.

Durch Behandlung von Amygdalinsäure mit Essiganhydrid bei 80° und Versetzen mit Wasser scheidet sich eine weifse harzartige Masse aus, welche in wenig Alkohol gelöst, durch Verdunsten im Vacuum als weifse, silberglänzende, blätterige, spröde Glasmasse erhalten wird. Es ist *Tetracetylamygdalinsäure* $C_{12}H_{14}O_4(OH)_3(OC_2H_3O)_4 . C_7H_6 . CO_2H + H_2O$. Das Wasser entweicht unter beginnender Zersetzung bei 100°. Sie ist in Wasser etwas löslich, viel löslicher in Weingeist oder Aether.

H. Schiff (1) hat auch die Constitution des *Phloridzins* durch Versuche zu ermitteln gesucht. Zunächst fand Er, dafs das Phloretin nach dem Kochen mit Acetylchlorid oder -Anhydrid auf Zusatz von Wasser eine gelbe harzartige Masse abscheidet, welche, in Weingeist gelöst und mit Thierkohle entfärbt, durch Eingiefsen in Wasser farblos erhalten wird. Ihre Zusammensetzung $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5 + H_2O$ zeigt, dafs sie wasserhaltiges *Diacetylphloretin* ist. Das Wasser entweicht erst bei beginnender Zersetzung. Durch Erhitzen mit Essiganhydrid zum Kochen, Eindampfen und Trocknen unter der Luftpumpe erhält man die Verbindung wasserfrei als sprödes Glas. Es ist kaum löslich in Wasser, sehr löslich in Weingeist, wenig in Aether. Durch Normalalkali gemessen, erforderte das Molecul der Verbindung 3 Aeq. Alkali, enthielt also 2 Aeq. Acetyl. Die Formel des Phloretins ist daher $C_6H_3(OH)_2 . O . C_8H_8 . CO_2H$. Für das Phloridzin entwickelt sich hiernach die Formel : Phloridzin.

(1) Ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 1; kurze Mittheil. Zeitschr. Chem. 1869, 708; Chem. Centr. 1870, 738; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 743; Compt. rend. LXIX, 1236.

Phloridzin.

$\Theta_6H_7\Theta . (\Theta H)_4 . \Theta . \Theta_6H_3(\Theta H) . \Theta . \Theta_8H_8 . \Theta\Theta_2H.$

Nach längerem Kochen von Essiganhydrid mit Phloridzin scheidet Wasser ein gefärbtes Harz ab, das in Weingeist gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch Wasser wieder gefällt wird. Das so erhaltene *Pentacetylphloridzin* $\Theta_{21}H_{19}(\Theta_2H_3\Theta)_5\Theta_{10} + H_2\Theta$ ist eine porcellanartige Substanz, in Wasser fast unlöslich, viel löslicher in Aether und in Weingeist. Das Wassermolecul entweicht erst in höherer Temperatur unter beginnender Zersetzung. Das Molecul desselben sättigt 6 Aeq. Alkali; es enthält mithin 5 Aeq. Acetyl. Läſst man Acetanhydrid bei 70° auf Phloridzin einwirken, so erhält man Triacetylphloridzin, dem vorigen gleichend, doch weniger in Aether und mehr in Wasser löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich dagegen Acetylphloridzin $\Theta_{21}H_{23}(\Theta_2H_3\Theta)\Theta_{10}$ als sandiges weiſses Krystallpulver, in Wasser und Weingeist ziemlich löslich.

Bei langsamem Erhitzen von Pentacetylphoridzin auf 200° schmilzt es unter Entwickelung von Essigsäure und färbt sich roth. Der Gewichtsverlust (33 pC.) zeigt, daſs 2 Mol. Acetylanhydrid und 1 Mol. Wasser ausgetreten sind. Das beim Erkalten erstarrte *Acetylrufin* ist ein rothbraunes Glas. Dasselbe läſst sich durch Erhitzen von Essiganhydrid mit Rufin (Caramel des Phloridzins) darstellen. Man fällt es aus der braunen Lösung mit Aether aus.

Durch Erhitzen von Anilin und trockenem Phoridzin auf 150 oder 200°, Sättigen mit verdünnter Salzsäure und Reinigen der abgeschiedenen braunen Masse durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser, zuletzt durch Digestion mit Aether, erhält man ein gelbes Pulver von *Phloridzindianilid* $\Theta_6H_7(N\Theta_6H_5)(\Theta H)_4 . \Theta . \Theta_6H_3(\Theta H) . \Theta . \Theta_8H_8 . \Theta\Theta . NH . \Theta_6H_5$. Dasselbe schmilzt bei 140° unter Bräunung, verliert 1 Mol. Wasser und erstarrt beim Erkalten glasartig. Bei 170° entweicht unter braunschwarzer Färbung ein weiteres Molecul Wasser.

Phloridzin.

Eine Lösung von Phloretin in Anilin gab nach dem Erhitzen auf 170°, bei gleicher Behandlung wie oben, ein scharlachrothes Pulver von *Phloretinanilid* $C_6H_3(OH)_2 . O . C_6H_8 . CO . NH . C_6H_5$. Es ist in Aether und Wasser kaum löslich; Weingeist löst es mit tief orangerother Farbe.

Das Phloridzin wird durch Benzoylchlorid bei 80° in *Tribenzoylphloridzin* $C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$ verwandelt. Durch Auskochen mit Wasser, Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser wurde es als stärkmehlartiges weifses Pulver erhalten. Es ist in Weingeist und in Aether löslich.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen schliefst Schiff, dafs die Glycose fünfmal OH enthält, wovon *eines* eine andere chemische Function als die übrigen hat, und giebt ihr daher die Formel :

$$HCO . (CH . OH)_4 . CH_2 . OH.$$

Benzosalicine.

H. Schiff (1) stellte verschiedene *Benzoyl*- und Acetylderivate des *Salicins* dar. Eine Mischung von 10 Grm. trockenem Salicin und 40 Grm. Benzoylchlorid wurde in Gefäfsen mit flachem Boden erst bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen gelassen, dann einen Tag auf 40° und zwei Tage allmälig höher bis 80° erwärmt. Die halbflüssige Masse wurde hierauf mit Aether ausgezogen, der Aether im Wasserbad verdampft und im luftverdünnten Raum bei 110° der gröfste Theil des Benzoylchlorids abdestillirt. Der hierbei bleibende Rückstand der ätherischen Lösung wird mit viel Wasser vermischt und wiederholt damit ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt Benzoësäure; durch Verdampfen derselben und Behandeln des trockenen Rückstandes mit Aether blieben Krystalle von *Monobenzoylsalicin* ungelöst.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 1; kurze Anzeige Zeitschr. Chem. 1869, 1, 51; Bull. soc. chim. [2] XII, 404; Chem. Centr. 1870, 477, 488.

Benzosalicine.

Der in kochendem Wasser ungelöst bleibende Rückstand der Aetherlösung enthält ein Gemenge von Benzoylsalicinen.

Dieselben Benzoylsalicine lassen sich auch durch Zusammenschmelzen von getrocknetem Salicin und *Benzoëanhydrid* darstellen.

Das so erhaltene *Monobenzosalicin* $C_{20}H_{22}O_8$ (vacuumtrocken) zeigte sich mit dem Populin identisch, nur sein benzoëartiger Geruch unterschied es davon; es löste sich bei 15° in 2420 Th.; bei 100° in 42 Th. Wasser.

Behandelt man obiges Gemenge von Benzoylsalicinen mit absolutem Aether, so löst sich Tetrabenzosalicin auf, während hauptsächlich *Dibenzosalicin* $C_{27}H_{26}O_9$ zurückbleibt. Durch kochendes Wasser läfst es sich von Monobenzosalicin befreien. Durch wiederholtes Auflösen in kochendem Weingeist und Eintragen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser wird es rein, in Gestalt weifser, kaum krystallinischer Flocken erhalten, welche trocken eine leichte erdige Masse bilden. Es ist kaum in Wasser löslich, geschmacklos; in Aether löst es sich etwas mehr als Populin.

Das *Tetrabenzosalicin* $C_{41}H_{34}O_{11}$ ist amorph, unter 100° schmelzbar, erstarrt zu einer weifsen seideglänzenden Harzmasse. In Weingeist und in Aether ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Acetosalicin.

Acetylchlorid verhält sich gegen Salicin ähnlich wie das Benzoylchlorid. Beim Erwärmen auf 55° vollendet sich die Reaction unter Entwickelung von Salzsäure und es entsteht *Tetracetosalicin* $C_{21}H_{26}O_{11}$. Man destillirt überschüssiges Acetylchlorid ab, behandelt den Rückstand mit Aether und krystallisirt aus Weingeist um. Bequemer ist die Darstellung durch Erhitzen von Salicin mit überschüssigem Essiganhydrid auf 100°. Man erhält so farblose glänzende Nadeln von schwach bitterem Geschmack, kaum löslich in Wasser, wenig in Aether oder kaltem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist. Durch längeres Kochen mit Magnesiahydrat wird die Essigsäure abgeschieden und

eine ihr entsprechende Menge von Magnesia geht in Lösung. Auf diese Weise bestimmte Schiff, dafs die Verbindung 37,8 pC. Acetyl, entsprechend der Formel $C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$ enthält.

Die Angaben von Moitessier (1), dafs das Tetracetosalicin mit Acetylchlorid eine krystallisirbare Verbindung gebe, konnte Schiff nicht bestätigen.

Monochlorsalicin verhält sich gegen Acetylchlorid dem Salicin analog; es entsteht hierbei eine Tetracetoverbindung $C_{13}H_{13}Cl(C_2H_3O)_4O_7$, welche in farblosen Nadeln krystallisirt und in Weingeist schwieriger als die vorige Verbindung sich löst.

Helicin.

Schiff theilt ferner Seine Erfahrungen mit, dafs von Untersalpetersäure gänzlich freie Salpetersäure von 12° B. das Salicin nicht in Helicin verwandelt und überhaupt nicht angreift. Für eine gute Ausbeute an Helicin ist es ferner nöthig, flache Gefäfse und eine höchstens 1½ Centimeter hohe Schichte anzuwenden, sowie die Menge in kleinere Portionen zu vertheilen (je 10 Grm. Salicin und 80 Grm. Säure von 12° B., welche etwas Untersalpetersäure enthält). Nach vier bis fünf Stunden ist bei 25 bis 30° die Reaction vollendet.

Acetylchlorid oder -Anhydrid lösen bei gelindem Erwärmen Helicin zu einer gelben Flüssigkeit auf; nach dem Erwärmen auf 60 bis 70° versetzt man mit Aether, verdampft die Lösung und scheidet durch Zusatz von Wasser *Tetracetohelicin* $C_{13}H_{12}O_7(C_2H_3O)_4$ ab, welches aus heifsem Weingeist in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist nicht in Wasser, wenig in Aether oder kaltem Weingeist, reichlich in heifsem löslich.

Durch Behandlung von Helicin mit Benzoylchlorid erhält man bei 60° hauptsächlich *Monobenzohelicin* $C_{13}H_{15}O_7(C_7H_5O)$, bei 160° *Tetrabenzohelicin* $C_{13}H_{12}O_7(C_7H_5O)_4$.

(1) Jahresber. f. 1866, 676.

Helicin. Ersteres wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Es wird durch Natriumamalgam in Populin verwandelt. (Das Helicin selbst läfst sich durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte in Salicin zurück verwandeln.) Das Tetrabenzohelicin ist ein gelbliches Harz, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist oder Aether.

Helicoïdin löst sich bei 100⁰ leicht in Essigsäureanhydrid und liefert *Acetohelicoïdin* $C_{26}H_{26}O_{14}(C_2H_3O)_8$ als amorphe weifse Masse, welche allmälig in Krystalldrusen sich verwandelt. Es schmilzt bei 80⁰, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether oder Weingeist.

Ueber die Verbindungen des Anilins und Toluidins mit Helicin entnehmen wir der Abhandlung Schiff's Folgendes. Durch gelindes Erwärmen von Helicin mit Anilin, Ausziehen mit verdünnter Essigsäure, Auflösen des Rückstandes in Weingeist und Fällen mit schwach angesäuertem Wasser erhält man *Glycosalhydranilid* $C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O$. Durch Eindampfen der weingeistigen Lösung und längeres Trocknen bei 100⁰ wird die Verbindung wasserfrei in gelben amorphen Blättchen erhalten, die an der Luft sich allmälig grün färben. *Toluidin* und *Amylamin* wirken analog auf Helicin. Erhitzt man es mit Anilin einige Stunden zum Kochen, so erhält man eine braune dicke Flüssigkeit, welche wie oben behandelt *Glycanilosalhydranilid* $C_{25}H_{26}N_2O_5$ giebt, das dem vorigen Anilid sich ähnlich verhält. Wird dagegen obige Toluidinverbindung mit Anilin gekocht, so erhält man ein Amid, das gleichzeitig die Reste von Anilin und Toluidin enthält. Die Acetyl- und Benzoylderivate des Helicins bilden analoge Amide. Das durch Erwärmen von Tetracetohelicin mit Anilin auf 80⁰ erhaltene Product wird als leimartige gelbe Masse, nach der (wie oben angegeben) Reinigung als ein gelblich-weifses sandiges Pulver erhalten, welches wenig in Aether, nicht in Wasser löslich ist. Es ist Tetracetohelicinanilid $C_{13}H_{12}O_6(C_2H_3O)_4C_6H_5N$. In gleicher Weise wie das Anilin verhält sich auch Toluidin.

Helicin. Erhitzt man das vorhergehende Anilid mit Toluidin längere Zeit auf 170°, so erhält man eine braune Masse, welche gereinigt dunkelgelbe Flocken bildet. Es ist *Tetracetohelicinanilotoluid* $C_{34}H_{36}N_2O_9$. Beim Kochen mit Magnesia treten nur 2 At. Acetyl aus, während Acettoluid und Acetanilid entstehen. Auch die Benzohelicine bilden analoge Amide, welche jedoch nicht rein dargestellt wurden. Sie sind sämmtlich unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist oder Aether.

Auch das Helicoïdin wirkt auf Anilin ein; nach beendigter Reaction bei 60 bis 80° und Reinigung des Productes wie oben, erhält man eine gelbe amorphe Masse von *Helicoïdinanilid* $C_{26}H_{34}O_{12}(NC_6H_5)_2$. Durch Erhitzen mit Anilin auf 200° werden noch weitere Sauerstoffatome durch den Anilinrest ersetzt, doch ist die Einwirkung langsam. Beim Erhitzen von Salicin mit Anilin oder Toluidin erhält man braune amorphe kohleartige Körper, aus welchen sich kein Salicin wieder erhalten läfst.

Ausgehend von der Formel der Glycose $C_6H_7\begin{cases}O\\(OH)_5\end{cases}$ giebt Schiff dem Salicin die Formel :

$$C_6H_7\begin{cases}O\\(OH)_4\\O - C_6H_4 . CH_2 . OH\end{cases}$$

und nimmt an, dafs in dem Populin das Radical Benzoyl als Vertreter für Wasserstoff in den Glycoserest eingetreten sei. Bei den Aniliden wurde zunächst der Sauerstoff des Salicylrestes durch (NC_6H_5) ersetzt, dann aber bei weiterer Einwirkung auch O des Glycoserestes in gleicher Weise ersetzt.

Frangulin. A. Faust (1) zog Faulbaumrinde nach einander mit reinem, ammoniakalischem und ätznatronhaltigem Wasser aus und erhielt mit reinem Wasser *Frangulin* [Kubly's

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 276; Arch. Pharm. CXXXVII, 8; Zeitschr. Chem. 1869, 17.

Frangulin. Avornin (1)] und Kubly's „wirksames Princip", mit ammoniakalischem Frangulin und *Frangulinsäure*, mit natronhaltigem hauptsächlich letztere, die Er als ein Product der Einwirkung betrachtet. Dem Frangulin giebt Er die Formel $G_{20}H_{20}O_{10}$. Es bildet krystallinische Massen, die bei 226⁰ schmelzen (Frangulin von Casselmann schmolz bei 225⁰). Der gelbe Niederschlag, der in seinen alkalischen Lösungen durch Säuren entsteht, ist wohl Frangulinsäure. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure spaltet es sich in Zucker ($C_6H_{12}O_6$) und Frangulinsäure, die beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidet. — Die durch Kochen mit ätznatronhaltigem Wasser der Rinde entzogene Frangulinsäure $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$ wurde mit Salzsäure ausgefällt, in Alkohol gelöst, mit Bleiessig gefällt. Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff daraus isolirt, bildet sie eine gelbe krystallinische Masse, aus Alkohol krystallisirt rothe, zuweilen sternförmig gruppirte Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerlöslich in Wasser, etwas in Chloroform und Benzol. Sie löst sich in Alkalien und Ammoniak mit rother Farbe und wird durch Salzsäure wieder abgeschieden. Sie schmilzt bei 248 bis 250⁰. Die ammoniakalische Lösung wird durch alkalische Erden und Metallsalze gefällt, durch Bleiessig z. B. schön roth. Durch Salpetersäure wird sie nitrirt; Brom fällt in alkoholischer Lösung *Dibromfrangulinsäure* $C_{14}H_8Br_2O_5$ (? die Analysen differiren mit der Berechnung im Kohlenstoff um $2^1/_2$, im Brom um 2,2 pC., was Faust durch Anwesenheit von Monobromfrangulinsäure erklärt). Sie ist in Alkohol sehr schwerlöslich und bildet eine hellrothe, leichte, aus mikroscopischen kurzen Nadeln bestehende Krystallmasse. — Aus den Rückständen von der Bereitung der Frangulinsäure wurde eine als *Difrangulinsäure* $C_{28}H_{18}O_9 + 2H_2O$ bezeichnete Säure (2) gewonnen. —

(1) Jahresber. f. 1866, 707. — (2) Wohl nur unreine Frangulinsäure, mit der sie völlig übereinstimmt.

Bezüglich der Nachweisung der Faulbaumrinde in Auszügen ist die Abhandlung zu vergleichen.

Rhamnetin.

W. Stein (1) hat Seine Untersuchung (2) über die Farbstoffe der Rhamnusbeeren fortgesetzt und kommt dabei zu folgenden Resultaten. Das Rhamnetin ist identisch oder wenigstens isomer mit *Quercetin*. Das bei der Spaltung des Rhamnins sich bildende Rhamningummi färbt sich beim Erhitzen auf 100° braun, nimmt bitteren Geschmack an und riecht nach Caramel; es ist in Wasser und wässerigem Weingeist löslich, in Aether und absolutem Alkohol scheinbar unlöslich. Die Lösungen werden durch Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt. Das Rhamnin ist nicht identisch mit Quercitrin und ein Polyglucosid. Für das Rhamningummi berechnet Er die Formel $C_{12}H_{22}O_9$.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe und Pflanzenanalysen. Rhabarber.

Fr. Rochleder (3) bestätigt durch neue Analysen die von Gerhardt (4) gegebene Formel der *Chrysophansäure* $C_{14}H_{10}O_4$ für die bei 110 bis 115° getrocknete Säure. Die bei 100° getrocknete Säure hält noch etwas Wasser (etwa $^1/_4$ Mol.) zurück.

Zur Trennung der Chrysophansäure aus Rhabarber von beigemengtem *Emodin* (5) kocht Rochleder das Gemenge beider mit Sodalösung, wobei nur letzteres in Lösung geht und durch Säuren gefällt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus 80procentigem Weingeist wird es in hellgelben Krystallen mit einem Stich ins Orangefarbige

(1) J. pr. Chem. CVI, 1; Zeitschr. Chem. 1869, 567. — (2) Jahresber. f. 1868, 777. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 156; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 373; J. pr. Chem. CVII, 374; Zeitschr. Chem. 1869, 576; Chem. Centr. 1869, 751. — (4) Traité de chimie III, 787. — (5) Jahresber. f. 1857, 517.

erhalten. Die Zusammensetzung des bei 115° getrockneten Emodins entspricht der Formel $\Theta_{40}H_{30}\Theta_{13}$. Es löst sich auch in wässerigem Ammoniak, wodurch es gleichfalls von der Chrysophansäure sich unterscheidet.

Patellarsäure.

C. H. Weigelt (1) isolirte aus der *Parmelia scruposa* (*Patellaria scrup.*) eine neue Flechtensäure, die *Patellarsäure*. Sie wurde durch Extraction mit Aether gewonnen und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Sie bildet mikrokrystallinische, verfilzte, schneeweifse Aggregate, von schwachem Flechtengeruch, intensiv bitterem Geschmack und saurer Reaction. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel : $\Theta_{17}H_{20}\Theta_{10}$. Sie ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Glycerin, Terpentinöl, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Aether und Chloroform. Manchmal krystallisirt sie in weifsen biegsamen Nadeln. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch Wasser, aus den Salzen durch Salzsäure weifsflockig gefällt. Die Lösungen färben sich an der Luft rasch gelb bis roth. In Ammoniak löst sich die Säure mit citrongelber bis olivengrüner Farbe; das Ammoniaksalz zersetzt sich bald unter Bildung von Orcin und Orceïn. Concentrirte Schwefelsäure löst unter Zersetzung. Brom wirkt heftig unter Bildung fester und flüssiger Substitutionsproducte. Kalte concentrirte Salpetersäure färbt die Säure blutroth und löst sie nur schwierig; beim Erwärmen bildet sich Oxalsäure und tritt rothgelbe Färbung ein. Chlorkalklösung giebt dunkelblutrothe Färbung, die bald in rost- bis gelbbraun übergeht. Sehr verdünntes Eisenchlorid färbt die trockene Säure hellblauviolett, concentrirtes dunkel purpurblau. Beim Erhitzen schmilzt sie über 100° unter Zersetzung und Bildung von Orcin und Oxalsäure. Weigelt giebt hierfür folgende Gleichung :

(1) J. pr. Chem. CVI, 193; Zeitschr. Chem. 1869, 498; Chem. Centr. 1869, 413; Bull. soc. chim. [2] XII, 416.

$$C_{17}H_{20}O_{10} + O = 2\,C_7H_8O_2 + C_2H_2O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Patellarsäure.

Auch beim Kochen mit Wasser, Terpentinöl, Glycerin zersetzt sie sich. Durch Kochen mit absolutem Alkohol, sowie durch Einleitung von Salzsäure in die alkoholische Lösung scheint sich ein Aether nicht zu bilden.

Durch kaltes Barytwasser wird die trockene Säure dunkelblau und löst sich anscheinend, unter Abscheidung von kohlens. Baryt, darin mit blauvioletter Farbe; beim Abfiltriren erhält man jedoch ein gelbliches Filtrat, aus dem Salzsäure oder Essigsäure *β-Patellarsäure* in weißen Flocken fällen. Sie ist in Wasser leichter löslich, als Patellarsäure; gegen andere Lösungsmittel verhält sie sich dieser sehr ähnlich. Ihre Salze scheinen beständiger zu sein. In Kalilauge und Ammoniak löst sie sich farblos, Chlorkalk bewirkt hellblut- bis ziegelrothe, Eisenchlorid violette Färbung. In kalter concentrirter Salpetersäure bleibt sie farblos, beim Erwärmen bildet sich Oxalsäure. Kocht man die Patellarsäure mit Aetzbaryt, so bildet sich Orcin, kohlens. und oxals. Baryt. Die Alkalisalze und die Ammoniakverbindung der Patellarsäure sind in Wasser löslich, die anderen unlöslich. Das Kalk-, Baryt-, Zink-, Blei- und Silbersalz sind weiße Niederschläge, das Kupfersalz bildet lederfarbene Flocken. Sie sind alle sehr unbeständig. In trockenem Ammoniakgas nahm die Säure *einmal* 4,6 pC., ein andermal 8,9 pC. Ammoniak auf, wonach zwei Ammoniaksalze $C_{17}H_{19}(NH_4)O_{10}$ und $C_{17}H_{18}(NH_4)_2O_{10}$ angenommen werden.

Die mit Aether ausgezogene Flechte scheint noch Lichenstearinsäure zu enthalten. Die Fechte enthält die Patellarsäure zwischen der äußeren Rinden- und der Gonidienschicht. Die Aschenanalyse der lufttrockenen Flechte ergab :

Sand, Kieselsäure und Unlösliches	49,105	57,126
Schwefelgehalt als Schwefelsäure	0,892	0,994
Chlor	Spur	Spur
Phosphorsäure		0,247
Eisenoxyd	1,789	0,671
Thonerde		1,354
Kalk	2,203	1,519
Magnesia	0,140	0,093
Kali	0,171	0,152
	54,300	62,146.

Digitalin.

Das *krystallinische Digitalin* findet sich, nach C. A. Nativelle (1), im Rückstande, wenn Digitalis zur Darstellung des amorphen, Digitalin genannten Products mit Wasser erschöpft ist. Man mengt 100 Th. Digitalis mit 100 Th. Wasser und 25 Th. neutralem essigs. Blei, erschöpft diefs Gemenge nach 12 Stunden mit Wasser (300 Th.) und erhält so eine *Digitaleïn* (2) enthaltende Lösung, während der Rückstand alles Digitalin sowie eine *inactive krystallinische Substanz und amorphes Digitalin* enthält; bezüglich der Isolirung des krystallisirten Digitalins verweisen wir auf die Abhandlung. Auf 1000 Th. enthält der Rückstand 1 Th. krystallinisches Digitalin.

Das *krystallisirte Digitalin* ($C_{50}H_{40}O_{30}$ oder $C_{49}H_{39}O_{30}$) ist neutral, geruchlos, intensiv, nachhaltig bitter. Es löst sich in kaltem Chloroform in jedem Verhältnifs, in 12 Th. kaltem, der Hälfte kochendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten krystallisirt; absoluter Alkohol löst es weniger gut, alkoholfreier Aether von 65° löst nur Spuren, ebenso Benzol und Wasser, doch erhält dieses ziemlich ausgesprochenen bitteren Geschmack. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die durch Bromdampf in Johannisbeerroth

(1) J. pharm. [4] IX, 255; Zeitschr. Chem. 1869, 401; Chem. Centr. 1870, 30. — (2) Das *Digitaleïn* ist eine complexe Verbindung, amorph, in Wasser sehr löslich; man kann sie durch Behandeln der Flüssigkeit mit phosphors. und kohlens. Natron, Fällen mit Tannin, Zersetzung des Tannats mit Bleiglätte und Ausziehen mit Alkohol gewinnen.

übergeht; mit Wasser verdünnt wird die Lösung wieder grün. Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung und färbt sich dann gelb, welche Färbung bei Wasserzusatz nicht verschwindet. Salzsäure löst es mit gelbgrünlicher Farbe, die in Smaragdgrün übergeht; beim Verdünnen setzt sich das Digitalin harzig ab. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es ohne Färbung zu einer durchsichtigen Masse, dann verbreitet es reichliche weifse Dämpfe, bräunt sich und verflüchtigt sich vollständig.

Digitalin.

Die gleichzeitig erhaltene inactive krystallinische Substanz ist prächtig weifs, vollständig geschmacklos und bildet feine, glänzende, äufserst zarte Nadeln. Sie wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von 80° unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der Körper ist neutral und stickstofffrei. Alkohol löst ihn, besonders in der Wärme, doch nicht so gut als das Digitalin. Alkoholfreier Aether von 65° löst ihn nicht, Chloroform selbst in der Wärme nur spurenweise, Wasser kaum. Schwefelsäure löst ihn mit rosenrother Farbe, die auf Wasserzusatz in Gelb übergeht; Salpetersäure löst ohne Färbung; Salzsäure löst nur unvollständig, auf Wasserzusatz scheidet er sich krystallinisch ab. Auf Platinblech schmilzt er ohne sich zu färben, stöfst weifse Dämpfe aus, die einen von denen des Digitalins verschiedenen Geruch besitzen, bräunt sich und verflüchtigt sich vollständig.

Ophelia chirata.

H. Höhn (1) untersuchte den Bitterstoff der *Ophelia chirata*. Zur Darstellung wurden die Stengel derselben mit 60 pC. Weingeist ausgezogen, dieser abdestillirt, die Lösung zur Entfernung von Gerbsäure mit kohlens. Blei eingedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht. Das durch Abdampfen erhaltene Extract wurde mit Wasser ausgezogen, der unlösliche Theil in verdünntem Weingeist gelöst, wobei eine wachsartige Substanz hinterblieb und

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 213.

Ophelia chirata. mit Knochenkohle dieser Lösung das *Chiratin* entzogen. Dieses wurde durch Auskochen der Kohle mit Weingeist erhalten. Nach der Behandlung mit heifsem Benzin (von anhängendem Weichharze befreit) bildet es dunkelgelbe harzartige Tropfen, die beim Stehen krümelig-krystallinische Beschaffenheit annahmen. Das Chiratin ist sehr hygroscopisch, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, löslich in Chloroform, von neutraler Reaction und intensivem, lange anhaltendem bitterem Geschmack, die Trommer'sche Probe nicht reducirend, mit Gerbsäure eine starke weifsflockige Trübung gebend. — Aus der wässerigen Lösung wurde durch Abdampfen mit Knochenkohle, Ausziehen der mit Wasser gewaschenen Kohle (die Waschwasser enthielten syrupartigen Zucker) mit Weingeist und durch Eindampfen ein syrupartiges Alkalisalz der *Opheliasäure* erhalten, aus dem durch Oxalsäure die Opheliasäure selbst dargestellt wurde. Die Opheliasäure ist ein gelbbrauner Syrup von enzianartigem Geschmack, in Wasser zur trüben Flüssigkeit, in Weingeist und Aetherweingeist völlig löslich. Sie reducirt beim Erwärmen die Trommer'sche Probe, ebenso Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung, wird durch Alkalien dunkler gefärbt und giebt mit Metallsalzen Fällungen (Eisenchlorid röthlichgelb, schwefels. Kupfer grünlich, essigs. Blei gelb). Bei der Behandlung des Krautes wurde die Eigenschaft des Chiratins, durch Gerbsäure gefällt zu werden, benutzt und aus dem Filtrat die Opheliasäure mittelst Bleiessig gewonnen; im Filtrate des Bleiniederschlags war Zucker enthalten. Aus je 1500 Grm. Stengeln und Kraut wurden 0,219, beziehungsweise 1,155 Grm. Chiratin erhalten. — Dem mit Bleiessig erhaltenen Salze der Opheliasäure giebt Höhn die Formel $C_{26}H_{20}O_{20} . 6 PbO$, der wasserfreien Opheliasäure die Formel $C_{26}H_{20}O_{20}$, dem Chiratin die Formel $C_{52}H_{48}O_{30}$. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde das Chiratin in Opheliasäure und *Chiratogenin* $C_{26}H_{24}O_{6}$ zerlegt, die

Opheliasäure liefs sich durch Salzsäure nicht weiter zerlegen. Das Chiratogenin ist eine gelbbraune, amorphe, bittere Substanz, fast unlöslich in kaltem und warmem Wasser, leicht löslich in Weingeist, neutral, durch Gerbsäure nicht fällbar, die Trommer'sche Probe nicht reducirend.

Ophelia chirata.

Die Stengel enthielten 12,5 pC. Wasser und gaben 3,24 pC. Asche; das Kraut enthielt 11,8 pC. Wasser und hinterliefs 6,61 pC. Asche. Dieselbe enthielt nach Abzug von Sand und Kohle :

	Kraut :	Stengel :
KO	28,66	33,29
NaO	2,73	6,09
CaO	17,94	10,69
MgO	7,60	11,44
Fe_2O_3	3,33	2,01
Al_2O_3	4,35	1,47
SiO_2	6,24	4,02
Cl	2,69	2,22
SO_3	2,74	3,16
PO_5	11,83	8,18
CO_2	12,09	17,40
	100,00	99,94.

Nach Th. Peckolt (1) enthält *Ferreira spectabilis* (in ihrer Heimath Brasilien *Angelim pedra* genannt) in einer harzartigen röthlichen Masse zwischen Rinde und Holz ein Alkaloïd, dem Er den Namen *Angelin* giebt. Die harzartige Masse (bei einzelnen Bäumen 20 bis 30 Pfund) hat folgende Zusammensetzung :

Angelin (Ratanhin).

Kastanienbraunes Harz	3,64
Extractivstoff	5,45
Angelin	86,84
Angelinsäure (org. kryst. Säure)	1,28
Weinsteinsäure und salzs. Salze	0,05
Rother Farbstoff	0,42
Gummi mit anorg. Salzen u. Spuren von Zucker	0,15
Feuchtigkeit	2,17
	100,00.

(1) Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins 1868, Nr. 23 in Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII, 444.

Das Angelin wird daraus als salzs. Salz gewonnen. Wittstein (1) hält es wieder für Tyrosin (2). F. W. Gintl (3) zeigt, dafs es unreines Ratanhin (4) ist.

Ratanhin. Einer zweiten Abhandlung von Gintl (5) über das Ratanhin entnehmen wir Folgendes. Mit Ammoniak liefs sich eine bestimmte Verbindung nicht erhalten. *Ratanhinkalium* und *Ratanhinnatrium* sind amorphe zerfliefsliche Massen, in Alkohol zum Theil löslich, durch Kohlensäure zerlegbar, von der Zusammensetzung $\mathrm{C_{10}H_{11}K_2NO_3}$ und $\mathrm{C_{10}H_{11}Na_2NO_3}$. Das *Barytsalz* $\mathrm{C_{10}H_{11}BaNO_3 + 2\,H_2O}$ ist eine gummiähnliche, schwach gelb gefärbte Masse. Das *Strontiansalz* $\mathrm{C_{10}H_{11}SrNO_3 + 2\,H_2O}$, das *Kalksalz* $\mathrm{C_{10}H_{11}CaNO_3}$ (+ aq.?) und das *Magnesiasalz* $\mathrm{C_{10}H_{11}MgNO_3}$ sind ebenfalls amorph. Mit Thonerde, Eisen und Blei liefsen sich keine bestimmten Verbindungen erhalten. Die *Silberverbindung* $\mathrm{C_{10}H_{11}Ag_2NO_3}$, wie das Tyrosinsilber dargestellt, ist ein schwerer weifser Niederschlag, aus mikroscopischen Spiefsen bestehend, in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem unter theilweiser Zersetzung löslich, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Die Ammoniaklösung zersetzt sich bald unter Ausscheidung metallischen Silbers. Auf 110° erhitzt erleidet die Verbindung keine Veränderung, höher erhitzt verglimmt sie unter Hinterlassung von Kohlensilber und schwammiger Kohle. Vielleicht existirt auch eine Verbindung $\mathrm{C_{10}H_{12}AgNO_3}$. — Organische Säuren lösen das Ratanhin, doch scheiden die Lösungen bald das Ratanhin ab. Die Verbindungen mit Säuren überhaupt werden durch viel Alkohol, besonders bei Zusatz von Aether, zersetzt. In kalter verdünnter Salpetersäure löst es sich wohl zu einer Verbindung $\mathrm{C_{10}H_{13}NO_3 . NO_3H}$; der durch Einwirkung concentrirter

(1) In der citirten Abhandlung. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 613; f. 1854, 656. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII; J. pr. Chem. CVI, 116. — (4) Jahresber. f. 1862, 493. — (5) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 668; Chem. Centr. 1870, 281; Zeitschr. Chem. 1870, 702; Bull. soc. chim. [2] XIII, 548.

Ratanhin.

Salpetersäure entstehende harzartige Körper verpufft beim Erhitzen in trockenem Zustande. Die Salpetersäurereaction gelingt am Besten bei Anwendung von rother rauchender Säure. Der entstehende Körper wird durch Schwefelwasserstoff in schwach alkalischer Lösung entfärbt; auf Zusatz von Säuren tritt die characteristische Färbung wieder ein. — Das *salzs. Ratanhin* (1) $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 . HCl$ wird in monoklinen säulenförmigen Krystallen erhalten. In wenig Wasser löst es sich bei gelindem Erwärmen, durch mehr Wasser wird es zersetzt. Das *Platindoppelsalz*, durch Verdunsten von salzs. Ratanhin mit überschüssigem Platinchlorid in kleinen röthlichgelben, dem Kalibichromat ähnlichen Krystallen zu erhalten, ist $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 . HCl . PtCl_2$. Es ist luftbeständig und löst sich ohne Zersetzung in Wasser, Alkohol und Aether, in letzterem schwierig. — Das *schwefels. Ratanhin* $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 . S\Theta_4H_2$, durch Auflösen von Ratanhin in verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhalten, bildet farblose rhombische Krystalle; auch durch concentrirte Schwefelsäure läfst es sich bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. — Durch Auflösen von Ratanhin in mäfsig concentrirter Phosphorsäure und längeres Stehenlassen des durch Concentration erhaltenen Syrups wurden kleine, anscheinend rhombische Prismen des *phosphors. Salzes* $\Theta_{10}H_{13}N\Theta_3 . P\Theta_4H_3$ gewonnen. — Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wird das Ratanhin weder in saurer, noch in alkalischer Lösung verändert.

Sandelholz.

H. Weidel (2) berichtet über einige Bestandtheile des Sandelholzes. Er zog dasselbe mit ätzkalihaltigem siedendem Wasser aus und neutralisirte den tiefrothen Auszug mit Salzsäure. Der ziegelrothe Niederschlag wurde

(1) Krystallbestimmungen von salzsaurem und schwefels. Ratanhin von Zepharovich in Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 789. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 388; Zeitschr. Chem. 1870, 83; Chem. Centr. 1870, 59; Bull. soc. chim. [2] XIII, 471.

Sandelholz. mit kaltem Aether ausgezogen, die dunkelfeuerrothen Auszüge wurden abdestillirt, und die Rückstände mit Alkohol verdünnt und der Verdunstung überlassen. Es schied sich ein krystallinischer farbloser Körper ab, den Er *Santal* nennt. Dasselbe löst sich in siedendem Alkohol allmälig auf und fällt sofort in viereckigen irisirenden Blättchen aus; durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser und langsames Erkalten läfst es sich in gröfseren Blättern und Tafeln erhalten. Es ist glänzend, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Aether schwerlöslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Es löst sich in verdünnten Alkalien mit lichtgelber Farbe, die an der Luft durch Roth und Grün in Braun übergeht. Durch Chlorbaryum und Chlorcalcium wird die alkalische Lösung gefällt. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und färbt sich durch Eisenchlorid dunkelroth. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit citrongelber Farbe, auf Braunsteinzusatz braun. Salpetersäure giebt eine olivenfarbige Lösung, aus der Wasser schmutziggelbe Flocken fällt. Das Product der Bromirung scheint 2 At. Brom an Stelle von 2 At. Wasserstoff zu enthalten und bildet kleine, in Alkohol schwer lösliche, krümelige, körnige Krystalle. Das Santal hat die Zusammensetzung $C_8H_6O_3 + \frac{1}{2} H_2O$ und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali *Protocatechusäure*. — Bei längerem Ausziehen des rohen Harzes mit Aether erhält man, nach Abscheidung des Santals, einen Absatz von zinnoberrothem krystallinischem Pulver mit grünem Metallreflex. Es löst sich in Weingeist nur schwer; Wasser fällt aus der Lösung rothe Flocken. Aether löst den Körper sehr wenig, Wasser nicht, Alkalien und Ammoniak mit purpurrother Farbe. Letztere Lösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium violettroth gefällt. Schwefelsäure giebt eine gelbrothe Lösung, die durch Wasser gefällt wird, ähnlich Essigsäure. Die Zusammensetzung (1) ist

(1) Vgl. Weyermann u. Häffely, Jahresber. f. 1850, 531.

vielleicht $C_{14}H_{12}O_4$. — Die dunkelrothe Lösung des Sandelharzes wird durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung bis zum Strohgelben entfärbt; das Product verharzt leicht an der Luft. Das rothe Harz liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin und Brenzcatechin, letzteres wohl von Santal herrührend. Mit Zinkstaub erhitzt gab es kein Anthracen.

Atractylis.

Commaille (1) erinnert, dafs Er schon (2) 1854 neben anderen Stoffen eine Säure in der Wurzel von *Atractylis gummifera* nachgewiesen und Atractylsäure genannt habe.

Lefranc (3) macht weitere Mittheilungen über die Bestandtheile der Atractylis. Die Atractylsäure (4) ist als Kalisalz in der Wurzel enthalten, welches sich mit Weingeist von 75pC. direct ausziehen läfst. Wird die mit Weingeist bei 60° erschöpfte Wurzel mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich ein als *carlins. Kali* bezeichnetes Salz. Es wird aus der wässerigen Lösung durch Weingeist zunächst nicht gefällt und durch Eindampfen der Lösung beim Stehen krystallisirt erhalten. Man reinigt es durch Behandlung mit Thierkohle und wiederholtes Fällen der concentrirten Lösung mit viel Weingeist. Das Kalisalz bildet weifse nadelförmige Krystalle, die viel Wasser enthalten. Es röthet schwach Lackmus; beim Kochen mit starkem Weingeist schmelzen sie, erstarren aber wieder krystallinisch. Beim Erhitzen schmilzt das entwässerte Salz, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aufblähen und verbreitet einen an schmelzenden Leim erinnernden Geruch. Mit Silberlösung giebt es einen weifsen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Baryt- und Bleisalze fällen es nicht. Die *Carlinsäure* bildet mikroscopische Krystallnadeln, geruchlos, von saurem Geschmack.

(1) J. Pharm. [4] IX, 379. — (2) France médicale et pharmaceutique 1854, 1 Juli. — (3) J. Pharm. [4] X, 325. — (4) Jahresber. f. 1868, 798.

Sie ist in Wasser, Alkohol und in Aether sehr leicht löslich. Beim Erhitzen verbreitet sie erstickende Dämpfe.

Cerasus acida.

Die Blätter von *Cerasus acida* Borckh. enthalten, nach F. Rochleder (1), kein Phloridzin oder Isophloridzin, dagegen Amygdalin, viel Citronsäure, aufserordentlich wenig Quercetin, Spuren einer Substanz, die durch verdünnte Salzsäure in der Wärme in Quercetin und ein Kohlehydrat zerlegt wird und eine kleine Menge einer dem Kastaniengerbstoff ähnlichen Substanz, deren wässerige Lösung, durch Salzsäure zersetzt, rothe Flocken abscheidet, von der Zusammensetzung : $C_{21}H_{20}O_9$ oder $C_{21}H_{16}O_7 + 2H_2O$; sie lösen sich in Alkalien mit grüner Farbe. — In der Rinde liefs sich weder Phloridzin oder Isophloridzin noch Amygdalin nachweisen. Durch essigs. Zink wurde *Fuscophlobaphen* $C_{27}H_{26}O_{12}$ gefällt. Dasselbe ist ein braunrother amorpher Körper, in Alkohol löslich, durch Aether gröfstentheils fällbar und oxydirt sich sehr leicht zu $C_{27}H_{26}O_{14}$, dessen *Barytverbindung* $C_{27}H_{26}O_{15}Ba$ analysirt wurde. Das Fuscophlobaphen wird durch verdünnte Säuren in einen ziegelrothen harzartigen Körper $C_{21}H_{18}O_8 + {}^1/_2H_2O$ (bei 105° getrocknet) und ein Kohlehydrat zerlegt. Durch Behandlung von Fuscophlobaphen mit Salzsäure und Wasser und Erhitzen des Rückstandes mit Alkohol wurde ein in Alkohol unlösliches Isomeres desselben erhalten, roth, in feuchtem Zustande gelatinös, nur in siedender Kalilauge löslich; daneben ein in Alkohol lösliches Aetherificirungsproduct, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 150° nahezu mit der des Fuscophlobaphens übereinstimmt. Rochleder giebt ihm jedoch die Formel :

$$C_{23}H_{22}O_8 + {}^5/_4H_2O = C_2H_6O + C_{21}H_{18}O_8 + {}^1/_4H_2O.$$

Beim Schmelzen des Fuscosphlobaphens mit Kalihydrat bilden sich Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxal-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 819; J. pr. Chem. CVII, 385; Chem. Centr. 1869, 711; Zeitschr. Chem. 1870, 176.

Cerasus acida.

säure und Aescylsäure (Protocatechusäure). Durch Wasserstoff in *statu nascendi* geht das Fuscophlobaphen in ein fleischrothes Product $C_{27}H_{26}O_{11} + \frac{1}{2} H_2O$ (bei 100° getrocknet) über. — Durch Bleizucker wurde dann neben Fuscophlobaphen und etwas Citronsäure ein ziegelrother Körper *Rubrophlobaphen* $C_{35}H_{34}O_{17}$ (oder $C_{35}H_{32}O_{16}$?) gefällt, in Kalilauge sowie in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Bei Behandlung mit Mineralsäuren zerfällt das Rubrophlobaphen in Aescylsäure und einen colcotharfarbenen, in Wasser und Weingeist nur spurenweise löslichen Körper $C_{21}H_{22}O_9 + \frac{1}{4} H_2O$ (bei 120° getrocknet), der auch in der Rinde schon fertig gebildet enthalten ist, und zwar in einer in Alkohol löslichen Modifiation. Durch nochmalige Fällung mit Bleizucker wurde ein lichtrehfarbener Körper $C_{14}H_{14}O_8$ erhalten, hauptsächlich jedoch wieder Rubrophlobaphen, und zwar $C_{35}H_{32}O_{16} + 4 H_2O$. Durch Behandeln mit Salzsäure wurden daraus neben Aescylsäure die rehfarbenen Verbindungen $C_{21}H_{20}O_8$ und $C_{28}H_{26}O_{12}$ erhalten. Der auch in diesem Niederschlage enthaltene *Gerbstoff der Weichselbaumrinde* ist $C_{21}H_{20}O_{10} + \frac{1}{2} H_2O$ (bei 112° getrocknet). Die wässerige Lösung desselben wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt, Leimlösung bringt Trübung, nach Zusatz von etwas Alkohol Fällung in weifsen Flocken hervor. Bleizuckerlösung erzeugt eine fast weifse Fällung. Alkalien färben die gelbliche Lösung dunkler; unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft werden die alkalischen Lösungen bald dunkelroth. Salzsäure und Schwefelsäure fällen selbst concentrirte Lösungen nur sehr unvollständig. Durch Behandeln mit Schwefelsäure in wässeriger Lösung entsteht ein rother, in siedendem Wasser unlöslicher Körper $C_{21}H_{16}O_8 + \frac{3}{4} H_2O$ (bei 110° getrocknet). Durch Behandeln des Gerbstoffs in wässeriger Lösung mit Salzsäure und Kochen des unlöslichen Products mit Alkohol bilden sich kirschrothe, in Alkohol theils lösliche, theils unlösliche Aetherificationsproducte, beide von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_8$. In beiden

Cerasus acida. Fällen hatte sich kein Zucker gebildet. Durch Schmelzen mit Kali bilden sich Ameisensäure, Essigsäure, eine organische krystallinische Säure, deren wässerige Lösung durch Eisenvitriollösung nach Zusatz von doppelt-kohlens. Natron indigblau gefärbt wird, und ein aus Aether in hanfkorngroſsen Nadelaggregaten krystallisirender Körper $G_6H_6\Theta_3$, *Isophloroglucin*. Letzteres giebt mit Eisenchlorid keine violette Färbung und seine mit Alkalihydrat versetzte Lösung wird an der Luft bei langem Stehen nur schwach weingelb gefärbt. Beim Erhitzen wird ein kleiner Theil verkohlt, ein gröſserer sublimirt anscheinend unverändert. — Auſserdem enthält die Rinde einen amorphen Körper, der in seinen gelben Lösungen starke grüne Fluorescenz zeigt, sowie einen Körper, der beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in absolutem Alkohol, sowie aus Wasser in weiſsen Krystallen erhalten wird und auch in einem Gemenge von Alkohol und Aether sich löst. Er vertritt möglicherweise die Stelle des Phloridzins oder Amygdalins. Auch eine Spur eines blau fluorescirenden Körpers ist in der Rinde zugegen, dessen Fluorescenz in wässeriger Lösung durch Sieden mit Salzsäure vermehrt wird. Bezüglich der angeknüpften theoretischen Betrachtungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

Hyoscyamus. E. Thorey (1) veröffentlicht ausführliche Mittheilungen über die Bestandtheile von *Hyoscyamus niger*, namentlich in Betreff des darin enthaltenen Hyoscyamins. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt Er, Bilsenkrautsamen durch Behandlung mit Petroleumäther zu entfetten und dann das feine Pulver mit 85grädigem Weingeist unter Zusatz von wenig Salzsäure auszuziehen, den Weingeist im Wasserbad zu verjagen und nach Zusatz von Wasser durch Chloroform fremde Stoffe zu entfernen. Nachdem hierauf die wässerige Lösung mit Kali über-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 265, 333.

sättigt wurde, zieht man durch Schütteln mit Chloroform das freie Hyoscyamin aus. Man schüttelt noch mit Wasser und entzieht hierauf dem Chloroform das Alkaloïd durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure. Beim Verdunsten hinterbleibt hierauf salzs. Hyoscyamin in gelblichweifsen Krystallen (aus 1000 Grm. Samen etwa 0,5 Grm. des Salzes).

Hyoscyamus.

In dem Auszug der Samen mit Petroleumäther wurde neben Fetten eine krystallisirbare, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Säure nachgewiesen, sowie ein stickstoffhaltiges Harz beim Verdunsten des salzsauren weingeistigen Auszugs erhalten.

Zur Bestimmung des Hyoscyamingehalts der verschiedenen Pflanzentheile fällte Er den alkoholisch salzs. Auszug nach dem Entfernen des Weingeists durch Verdunsten mit Kaliumquecksilberjodid (1), und nahm an, dafs das Aequivalent des Hyoscyamins dem des Atropins gleich sei. Der Gehalt an Alkaloïd wechselte in den Samen von 0,163 bis 0,081 pC., in den Früchten mit Samen von 0,066 bis 0,0147 pC.; in den Blättern von 0,042 bis 0,224 pC.; in den Wurzeln von 0,006 bis 0,307 pC. (sämmtlich auf trockene Substanz berechnet). Gleichzeitig wurde stets der Gehalt an Salpeter in den Pflanzentheilen bestimmt.

Datura und Atropa.

N. Günther (2) bestimmte den Alkaloïdgehalt in *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* theils nach dem Verfahren von Mayer (3), theils durch directe Wägung. In 100 Th. der getrockneten Pflanzentheile fand Er an Alkaloïd :

Datura Stramonium :

Samen	Stengel	Blätter	Wurzel
0,318 bis 0,365	0,063	0,169 bis 0,307	0,065.

Atropa Belladonna :

Blätter	Stengel	Frucht (reif)	Frucht (unreif)	Samen	Wurzel
0,833	0,146	0,813	0,955	0,407	0,210.

(1) Vgl. Mayer im Jahresber. f. 1863, 703. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 89. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 703.

Catechin. F. Rochleder (1) hält das *Catechin* für das Phloroglucid des Aescylalkohols :

Catechin			Phloroglucin		Aescylalkohol
$C_{12}H_{12}O_5$	+ H_2O	=	$C_6H_6O_3$	+	$C_7H_8O_3$.

Isomer oder polymer damit seien Catechugerbstoff und Catechuretin.

Nucitannin. T. L. Phipson (2) fand in den gelben häutigen Schalen der Wallnufskerne neben viel Gallussäure und Ellagsäure einen besonderen, als *Nucitannin* bezeichneten Gerbstoff. Es ist in Wasser und in Weingeist löslich, wenig in Aether; es fällt Leimlösung. Durch Kochen mit Säuren färbt sich die gelbe Lösung intensiv roth und beim Abkühlen scheidet sich *Rothinsäure* neben Gallussäure und Ellagsäure aus. Die Lösung enthält hierauf Zucker. Die Rothinsäure ist eine röthlichbraune amorphe Substanz, leicht in Weingeist und in Alkalien löslich. Phipson giebt ihr die Formel $C_{14}H_{12}O_7$ (bei 118° getrocknet); der olivenfarbige *Bleiniederschlag* soll $C_{14}H_{12}O_7$, PbO (bei 100° getrocknet), der braune *Kalkniederschlag* $(C_{14}H_{12}O_7)_2CaO$ sein.

Patchouli. H. Gal (3) fand bei der Analyse des aus Patchouliöl abgeschiedenen Camphers, dafs die Zusammensetzung desselben der Formel $C_{15}H_{28}O$ entspricht. Die Dampfdichte wurde bei 325° gleich 8,0 gefunden, während aus obiger Formel sich die Dichtigkeit 7,85 berechnet. Dieser Formel nach wäre er dem Borneocampher homolog. Er schmilzt zwischen 54 und 55°, siedet bei 296° und hat bei 4°,5 das spec. Gewicht = 1,051. In Weingeist, sowie in

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 35; J. pr. Chem. CVI, 307; Chem. Centr. 1869, 267. — (2) Chem. News XX, 116; Compt. rend. LXIX, 1372; Zeitschr. Chem. 1869, 668; Bull. soc. chim. [2] XII, 36. — (3) Compt. rend. LXVIII, 406; Instit. 1869, 49; Ann. Chem. Pharm. CL, 374; J. pr. Chem. CVII, 182; Zeitschr. Chem. 1869, 220; Bull. soc. chim. [2] XI, 304.

Aether löst er sich reichlich auf und krystallisirt daraus in großen sechsseitigen Säulen mit sechsseitigen Pyramiden (des hexagonalen Systems). Er wirkt circularpolarisirend, linksdrehend. Durch Destillation über Chlorzink erhält man daraus ein bei 248 bis 254° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$.

Patchouli.

Das ganze Patchouliöl (1) destillirt fast vollständig zwischen 282 und 294°; es besitzt die gleiche Zusammensetzung wie obiger Campher, wirkt gleichfalls linksdrehend, aber schwächer als letzterer. Gegenwart von Wasser scheint die Bildung des Camphers in dem Oel zu verzögern oder ganz zu verhindern.

Sassafrasöl.

E. Grimaux und J. Ruotte (2) haben die Bestandtheile des Sassafrasöls (von *Laurus sassafras*) näher untersucht. Frisch rectificirt ist es farblos, von 1,0815 spec. Gew. bei 0°, rechtsdrehend (Rotationsvermögen in 10 CM. Dicke 3°,5). Durch Behandlung mit Kalilauge entzieht man ihm eine kleine Menge eines *phenolartigen* Körpers (mit 6,46 pC. Wasserstoff und 74,4 pC. Kohlenstoff). In größerer Menge enthält es ein *Safren* $C_{10}H_{16}$. Es siedet bei 155 bis 157°; spec. Gew. 0,8345; Dampfdichte 4,71. Es ist rechtsdrehend; in 10 CM. langer Schichte zeigt es eine Rotation von 17°,5.

Neun Zehntheile des Oels bestehen aus *Safrol* $C_{10}H_{10}O_2$. Es siedet bei 231 bis 233°, hat ein spec. Gew. = 1,114 bei 0°, wirkt nicht circularpolarisirend. Es besitzt den Geruch des Oels, vereinigt sich nicht mit zweifach-schwefligs. Alkalien, löst kein Natrium und wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen. Es löst, selbst bei 120°, sich nicht in weingeistiger Kalilauge, wird aber bei 180° davon in ein schwarzes Harz verwandelt. Mit Jodwasserstoffsäure (Siede-

(1) Vgl. die wesentlich abweichenden Angaben von J. H. Gladstone Jahresber. f. 1863, 549. — (2) Compt. rend. LXVIII, 928; Ann. Chem. Pharm. CLII, 88; Zeitschr. Chem. 1869, 411; Bull. soc. chim. [2] XI, 462; Chem. Centr. 1870, 385.

punkt 127°) gekocht giebt es ein grünes jodhaltiges Oel. Mit Phosphorchlorid erhält man neben Phosphorchlorür ein zähflüssiges Substitutionsproduct. Durch einen großen Ueberschuß von Brom entsteht *fünffach-gebromtes Safrol* $C_{10}H_5Br_5O_2$ als bei 169 bis 170° schmelzende farblose Krystalle. Es löst sich wenig in kochendem Weingeist oder Aether, dagegen in 15 Th. Chloroform. Andere Reagentien gaben unbestimmte Resultate.

Canaubawachs.

Das *Canaubawachs* (1), der wachsartige Ueberzug der Blätter einer Palme, der *Copernicia cerifera*, ist nach N. Story-Maskelyne (2) ein blaßgelber Körper, mit einem Stich ins Grüne, bedeutend härter, als Bienenwachs, vom spec. Gewicht 0,99907 und dem Schmelzpunkt 84°. Es hinterläßt 0,14 pC. Asche, hauptsächlich Kieselsäure und Eisen, mit etwas Chlornatrium. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ließ sich daraus bei 88° schmelzender *Melissylalkohol* $C_{31}H_{64}O$ gewinnen, woraus durch Oxydation mit Kalihydrat die *Säure* $C_{31}H_{62}O_2$ (oder $C_{30}H_{60}O_2$) erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt war 91°; in Weingeist ist sie sehr schwer löslich. Durch directe Behandlung mit Alkohol ließen sich aus 400 Grm. Wachs nach und nach 126 Grm. lösliche Substanz ausziehen, hauptsächlich Melissylalkohol, neben einem Harze, das durch essigs. Blei entfernt wurde, während auch aus dem unlöslichen Theil, durch Verseifung, Melissin sich gewinnen ließ. Auch ein Gemenge von Alkohol und Benzol läßt sich mit Vortheil zum Ausziehen anwenden. Außerdem wurden isolirt ein Körper vom Schmelzpunkt 105°, der aus Aether in kleinen, strahlenförmig geordneten Klümpchen krystallisirt und dessen Analyse zur Formel $C_{39}H_{82}O_3$ führte; ein bei 78° schmelzender Körper, wohl Cerotin; außerdem noch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 793. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 87; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 44; Chem. News XIX, 57; Zeitschr. Chem. 1869, 300; Bull. soc. chem. [2] XII, 382.

Gemenge anderer Wachsalkohole von verschiedenem Schmelzpunkt. — Aus dem Melissylalkohol wurde das Jodid $C_{31}H_{63}J$ dargestellt, das in körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 67° erhalten wird (neben einem andern Körper vom Schmelzpunkt 70 bis 70°,5); auch wurde das Verhalten dieses Jodids zu Ammoniak und Anilin geprüft. Bei Behandlung von Melissin mit Phosphorchlorid wurde ein bei 64°,5 bis 65°,5 schmelzender krystallinischer Körper erhalten, der wohl ein Gemenge des Chlorids mit Bichlorid oder gechlortem Chlorid ist. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert das Melissin eine *Säure*, deren *Kalisalz* $C_{31}H_{63}KS\Theta_4$ durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge als weifser flockiger Niederschlag erhalten wird; er ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether nicht ganz unlöslich. — Die Isolirung der in Wachs mit den Alkoholen verbundenen Säuren wird durch einen harzigen Körper sehr erschwert; es wurden Säuren, mit dem Character von Wachssäuren, vom Schmelzpunkt 90°,5, 80-78° bis zu 40° erhalten.

Carnaubawachs.

B. Radziskewski (1) hat die wachsartige Substanz aus dem Stroh der gewöhnlichen Getreidearten dargestellt. Sie krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in perlmutterartig glänzenden weifsen Schuppen, die sich fettig anfühlen. Sie schmilzt bei 42°, siedet unzersetzt bei etwa 300°. In warmem Weingeist, Aether oder Schwefelkohlenstoff ist sie löslich, nicht in Alkalien. Sie riecht nach verfaultem Stroh.

Strohwachs.

A. Vogel (2) erhielt durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Terpentin bei schwachem Erwärmen unter Austritt von salpetriger Säure ein harziges Zersetzungsproduct, das in trockenem Zustande einen

Terpentin.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 639; Chem. Centr. 1870, 3; Zeitschr. Chem. 1870, 207. — (2) N. Repert. Pharm. XVIII, 449.

Terpentin. porösen spröden Körper von blaſsgelber Farbe darstellte. Er giebt ihm die mit der gefundenen Zusammensetzung (54,0 pC. Kohlenstoff und 7,75 pC. Wasserstoff) wenig übereinstimmende Formel : $C_{18}H_{32}O_{10}$. Der Körper verliert bei 100° Wasser, löst sich in Alkohol und Aether mit dunkler Farbe; die Lösung reagirt sauer. Mit Ammoniak und Alkalien verbindet er sich zu löslichen dunkelrothen Salzen. Spec. Gewicht 0,817. Bei 175° wird er zähflüssig, bläht sich auf und zersetzt sich bei 185°. Der Geruch ist schwach aromatisch. Die Metallsalze sind groſsentheils gelbbraun, das Kupfersalz ist blaſsgrün. Mit Wasser und Aetzkali erhitzt entwickelt der Körper einen an Campher erinnernden Geruch; Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe.

Sacc (1) macht Mittheilungen über einige *Harze*, welche nichts Neues enthalten.

Harzessenz. Ch. R. C. Tichborne (2) zeigte, daſs die Eigenschaft der „Harzessenz“ (3), mit Schwefel- oder Salzsäure ein grünes Oel zu bilden, auf der Anwesenheit eines eigenthümlichen, Colophoninhydrat genannten Körpers beruht. Frische „Harzessenz“ zeigt diese Eigenschaft nur in geringem Maſse, eben so wenig alte nach dem Waschen mit Wasser. Zur Darstellung des Colophoninhydrats überläſst man „Harzessenz“ in schlecht verschlossenen Gefäſsen der langsamen Verdunstung und Oxydation, zieht dann zwei- bis dreimal mit Wasser aus und verdampft die Lösung. Das *Colophoninhydrat* $C_{10}H_{22}O_{3} . H_{2}O$ ist weiſs, geruchlos, von süſslichem Geschmack, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Vierfach-Kohlenstoff, nicht ganz so löslich in kaltem Benzol und „Harzessenz“, nur

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 421. — (2) Chem. News XX, 38; Zeitschr. Chem. 1869, 631. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 489. Nach J. Turner erhält man bei der Harzdestillation 5,3 pC. Harzessenz (Siedepunkt 135°), 64,6 pC. schwere Oele, 14,4 pC. Pech und 15,7 pC. Gase und Wasser.

Harzessenz.

wenig in kaltem Schwefelkohlenstoff. Es krystallisirt leicht aus Wasser und Alkohol in schönen nadelförmigen Prismen (bis zu 3 Centim. Länge und über 2 Grm. Gewicht). Beim Erhitzen schmilzt es und man erhält eine Sublimation von Colophonin und Colophoninhydrat. Auch über Schwefelsäure oder im Vacuum verlieren die Krystalle Wasser, sie sind hierbei jedoch selbst flüchtig. Zur Darstellung des *Colophonins* wird das erhaltene Gemenge von Colophonin und Colophoninhydrat mehrmals umsublimirt und jedesmal die Feuchtigkeit abgepreſst. Man erhält so krystallinisches weiſses zerreibliches Colophonin $\Theta_{10}H_{22}\Theta_{3}$. — Colophoninhydrat wird durch Brom lebhaft angegriffen; man erhält unter Abscheidung von Kohle und Bromwasserstoff ein gebromtes Oel, das nach dem Waschen mit Soda und Wasser und Trocknen über Schwefelsäure einen der Tetrabromverbindung ziemlich entsprechenden Bromgehalt zeigte. Es zeigt keine optische Activität. Mit Schwefelsäure, ein- und dreibasischer Phosphorsäure, arseniger, Citron- und Weinsäure liefert das Colophoninhydrat characteristische, im Allgemeinen grün gefärbte Producte. Man behandelt hierbei die Krystalle mit überschüssiger Säure (gewöhnlich unter Anwendung von Wärme, bei Schwefelsäure in der Kälte) und fügt Alkohol hinzu, worauf die Färbung entsteht. Mit Salzsäure erhält man unter gewissen Umständen hierbei grüne Färbung, bei halbstündigem Verdunsten mit concentrirter Salzsäure rosenrothe, dann schmutzigviolette und zuletzt indigblaue Färbung. Die gefärbten Lösungen liefern Absorptionsspectren, die in der Abhandlung näher beschrieben sind.

Bei der Destillation des gewöhnlichen Colophoniums geht, nach Th. Anderson (1), zuerst die „Harzessenz" über; sie besteht aus Zersetzungsproducten, verunreinigt mit einem Theil des eigenthümlichen Oeles des Terpentins.

(1) Chem. News XX, 76.

Harzessenz. Dann erhält man ein Oel, das immer klebriger wird und mit steigender Temperatur eine zunehmende blaue Fluorescenz zeigt, und zuletzt hinterbleibt wenig Kohle. Bei der Rectification des rohen Harzöles erhält man wieder zuerst Harzessenz, in gröfserer Menge als vorher und zuweilen etwas von der früheren verschieden, dann kommen dicke Oele von hohem Siedepunkt, und das letzte Product, wenn getrennt aufgefangen, erstarrt zu einem Gemenge von Oel und butterartiger Masse. Setzt man es einer Kältemischung aus und prefst ab, so erhält man Pelletier's und Walter's (1) Metanaphtalin oder Retisteren als krystallinische Masse.

Die durch Rectification des rohen Harzöles erhaltene „Harzessenz" läfst sich durch öftere Rectification in Fractionen von 70 bis 400° zerlegen. Die Fractionen von 125 bis 150° scheiden, besonders beim Stehen in nicht völlig verschlossenen Gefäfsen, eine krystallinische Substanz aus, Tichborne's *Colophonin* (siehe oben). Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und scheidet sich in nadelförmigen Krystallen ab, die bei 106° schmelzen und bei höherer Temperatur leicht sublimiren. Sie sind von aromatischem Geruch und hitzigem, etwas stechendem Geschmack. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $G_7H_{14}\Theta_2$. Mit starker Salpetersäure liefern sie Oxalsäure, mit verdünnter ein Harz. Die in der Harzessenz enthaltenen Oele sind ziemlich complicirt und bestehen aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen. Die geringe, zwischen 70 und 80° übergehende Fraction enthält eine flüchtige Säure, anscheinend Essigsäure. Nach der Entfernung dieser Säure, durch Waschen mit Wasser, entsprach das Oel der Analyse und Dampfdichtebestimmung (3,257 statt 3,386) nach annähernd dem *Heptylen*, doch enthielt es wohl

(1) Vgl. Gmelin's Handbuch der Chemie VII, 10; Ann. Chem. Pharm. XXVIII, 302.

Harzessenz.

etwas Sauerstoff. Eine gröfsere, bei 107° übergehende Fraction, ebenfalls etwas sauerstoffhaltig, zeigt etwa die Zusammensetzung des ölbildenden Gases, lieferte jedoch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 220° zwei verschiedene schwere Oele, ein jodhaltiges und ein jodfreies. Ersteres siedet unter theilweiser Zersetzung bei 177°, letzteres siedet bei 290°, ist ziemlich zähe und zeigt grüne Fluorescenz. Es ist ein *Terpen* und scheint Berthelot's (1) Ditereben oder Colophen zu entsprechen. Ein anderes, bei 157° übergehendes Oel ist sauerstoffhaltig, hat das spec. Gewicht 0,853 und scheint dem Terpinol isomer zu sein, ist jedoch wohl ein Terpenhydrat. Denn bei Behandlung mit Schwefelsäure wird Wärme frei und das abgeschiedene Oel hat Geruch und Zusammensetzung von Tereben. Die höher siedenden Producte scheinen Terpene zu sein, doch geben sie keine festen Hydrochlorate.

Balata.

Die zwischen Caoutchouc und Guttapercha stehende *Balata,* aus dem eingetrockneten Milchsafte des *Bully-tree (Sapota Mülleri)* gewonnen, besitzt nach A. Sperlich (2) in reinem Zustande eine der der reinen Guttapercha nahestehende Zusammensetzung (88,49 pC. C und 11,37 pC. H). Der eingetrocknete Milchsaft des Bully-tree ist sauerstoffhaltig (81,31 pC. C und 10,17 pC. H).

Mutterkorn.

H. Ludwig (3) erhielt aus dem fetten Oel von 3000 Grm. Mutterkorn *(Secale cornutum)* gegen 0,250 Grm. Cholesterin.

Cannabis indica.

Th. Bolas und E. E. H. Francis (4) erhielten durch Oxydation des harzigen Extractes von *Cannabis indica* mittelst Salpetersäure (von 1,32 und dann von 1,42 spec. Gewicht) einen Körper $C_5H_6\Theta_2$, *Oxycannabin,* der aus heifsem Methylalkohol in langen flachen Prismen kry-

(1) Jahresber. f. 1862, 457. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 107. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXXVII, 36. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 417; Zeitschr. Chem. 1870, 86.

Cannabis indica.

stallisirt. Seine alkoholische Lösung reagirt neutral; er scheint durch Kochen mit mäſsig concentrirten Alkalien nicht verändert zu werden. Er ist weiſs, mit schwachem Stich ins Gelbe, schmilzt bei 175 bis 176° und liefert dann unter völliger Verflüchtigung eine Sublimation von langen asbestartigen Nadeln. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, woraus er in langen flachen Prismen krystallisirt. In heiſser Salpetersäure löst er sich ohne Veränderung. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung schwärzt sich jedoch in der Wärme. In Benzol und Chloroform löst er sich, dagegen nicht in Schwefelkohlenstoff und Aether. Die sauren Mutterlaugen liefern bei weiterer Concentration eine kleine Menge einer sauren, in Platten krystallisirenden Substanz.

Pflanzenchemie und Pflanzenanalysen. Copalcherinde.

Die Copalcherinde, von *Croton Pseudochina*, enthält nach F. Mauch jr. (1) :

In Aether lösliches Harz	4,15 pC.
In Weingeist lösliches Harz . . .	3,27 „
Einen Bitterstoff Copalchin . . .	1,52-2,00 pC.
Aetherisches Oel	0,15 pC.
Proteïnsubstanz	3,5 „

und Oxalsäure. Das *Copalchin* findet sich wesentlich im Auszuge mit 90 pC. Weingeist, woraus es, nach dem Abdestilliren desselben, durch Ausziehen des harzigen Rückstandes mit Wasser, Fällen mit Bleizucker, Ammoniak (bis zur schwach sauren Reaction), Entfernen des Blei's im Filtrate durch kohlens. Ammoniak und Ausfällen des Filtrats mit Tannin erhalten wird. Durch Behandlung der Fällung mit Bleiweiſs, Ausziehen mit Alkohol und Behandlung mit

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 161.

Thierkohle wurde das Copalchin nach dem Verdunsten als gummiharziger, gelblicher, spröder und hygroscopischer Körper gewonnen. Er löst sich in Weingeist und Chloroform leicht, in Aether zum Theil, wenig in Wasser. Mit verdünnter Schwefelsäure digerirt zeigt er keine Zuckerreaction. Mit concentrirter Schwefelsäure wird er roth. Das mit den Wasserdämpfen nicht übergehende Harz lieferte beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin. Das ätherische Oel ist als ein Gemisch einer organischen Säure mit einem Kohlenwasserstoff zu betrachten. Es beginnt bei 168° zu sieden; die constanteste Temperatur ist jedoch 205 bis 210°; spec. Gewicht des Destillats 0,923. Die Elementaranalyse gab eine der Formel $G_6H_{12}\Theta$ entsprechende Zusammensetzung. Howard's (1) Alkaloïd ist nichts anderes als Chinin, durch Beimischung von Chinasorten in der von ihm untersuchten Copalcherinde erhalten.

Copalcherinde.

Die Cupidorinde, von *Drimys chilensis* Dec., enthält nach Mauch:

Cupidorinde.

Scharfes Weichharz	5,3	pC.
Aetherisches Oel ($\Theta_{10}H_{16}$)	0,42	"
Eisengrünende Gerbsäure	0,61	"
Phlobaphen	4,32	"
Proteïnsubstanz	6,2	"

Citronsäure, Oxalsäure und Amylum. Die Bleiverbindung der Gerbsäure enthielt 5,8 pC. Wasser und 47,0 pC. Bleioxyd; die Gerbsäure hatte eine der Formel $G_{28}H_{33}\Theta_{18}$ entsprechende Zusammensetzung. Das Phlobaphen lieferte beim Schmelzen mit Kali reichlich Protocatechusäure.

Nach H. Ludwig (2) ist in der *Hirschtrüffel (Elaphomyces granulatus* Fries) kein ächtes Dextrin vorhanden, so wenig wie Amylum, statt dessen ein rechtsdrehendes Gummi (Mykogummi; $\alpha_j = +120°$), welches wie Arabinsäure durch Bleiessig gefällt wird. Es wird durch

Hirschtrüffel.

(1) Jahresber. f. 1855, 562. — (2) Arch. Pharm. CXXXIX, 24.

Hirschtrüffel. kochendes Wasser der lederartigen Hülle entzogen. Eben so wenig findet sich ächtes Inulin in den Sporen, vielmehr ein rechtsdrehender inulinartiger Stoff $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, der bei 100° das Wasser verliert (Mykinulin; $\alpha_j = +315°$). Seine wässerige Lösung wird nicht verändert durch Jodwasser, Eisenchlorid, Eisenvitriol, Quecksilberchlorid, salpeters. Quecksilberoxydul, Bleiessig, Baryt- und Kalkwasser, oxals. Ammoniak. Die Mykinulinlösung reagirt völlig neutral. Mit Kupfervitriollösung erleidet sie keine Veränderung, verhindert aber die Fällung des Kupferoxydhydrats durch Natronlauge. Etwa 10 Minuten lang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht das Mykinulin in Zucker über, der Kupfervitriol reducirt. Mannit wurde 1 pC. gefunden. Die übrigen Süfsstoffe der Hirschtrüffel (Glycose und Mycose) verlangen ein weiteres Studium. Auch scheint Metapectinsäure in der lederartigen Hülle enthalten zu sein.

Kastanien. Nach H. Ludwig (1) ist in den efsbaren Kastanien kein Dextrin enthalten und beruht Albini's Angabe (2) auf Irrthum.

Auf eine Abhandlung von A. Mollardet (3) über die Farbstoffe der Fucusarten (neben Chlorophyll ein gelber *Phycoxanthin* und ein braunrother *Phycophäin* genannter Farbstoff) können wir nur verweisen.

Weizen. O. Dempwolf (4) untersuchte ungarischen Weizen und die daraus gewonnenen Producte. Der Weizen (2/3 Theifs- und 1/3 Banaterweizen) enthielt in 100 Theilen :

Wasser	10,511
Asche	1,505
Stickstoff	2,239
Stärke	65,407.

(1) Arch. Pharm. CXXXIX, 14. — (2) Jahresber. f. 1854, 666. — (3) Compt. rend. LXVIII, 462; Chem. Centr. 1869, 653. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 343; Zeitschr. Chem. 1869, 403.

Weizen.

Die Asche enthält :

Eisenoxyd	0,404	Uebertrag	51,366
Kalk	4,275	Natron	1,016
Magnesia	14,862	Phosphorsäure	49,902
Kali	31,825	Schwefelsäure	0,101
	51,366	Chlor	0,086
			102,471.

Der Stickstoff, auf Kleber berechnet, nach der Annahme, daſs derselbe 15,6 pC. Stickstoff enthalte, giebt im gewöhnlichen Korn 14,352 und bei 100° getrocknet 16,044 pC. Die Zusammensetzung des Korns ist also :

Wasser	10,511
Asche	1,505
Kleber	14,352
Stärke	65,407
Fett u. Holzfaser	8,225
	100,000.

Für Holzfaser wurde gefunden 7,144. Zucker konnte nicht direct nachgewiesen werden.

Die Ausbeute daraus ist :

Gries u. Auszugmehle	18,724
Semmelmehle	32,682
Brodmehle	22,224
Schwarzmehl	2,576
Kleien	18,516
Abfall	1,290
Verstaubt	3,988
	100,000.

Durch Vergleichung der Analysen der einzelnen Mehle ergiebt sich eine Zunahme der Asche, je gröber das Mehl wird, und in dieser fast proportional eine Abnahme des Kalk- und Kaligehalts und Zunahme des Magnesiagehalts. Der Stickstoffgehalt steigt bis zu den Brodmehlen und nimmt bei den Kleien wieder ein wenig ab, jedoch beträgt der gröſste Unterschied nur 0,8 pC. Der Wassergehalt

Weizen. ist nur geringen Schwankungen unterworfen. Der Stärkegehalt variirt in Gries und Mehl zwischen 61,031 und 72,145, in den Kleien von 41,453 bis 45,838 pC.

Aegyptischer Weizen (von Luxor) enthält nach A. Houzeau (1):

	I. (bessere Sorte)	II. (schlechtere Sorte)
Wasser	11,80	11,10
Fette Stoffe	1,45	1,49
Lösl. u. unlösl. stickstoffhalt. Stoffe	8,20	9,59
Stärke und Dextrin	75,28	74,54
Cellulose	1,73	1,67
Salze (Asche)	1,54	1,61
	100,00	100,00.
Stickstoff	1,312	1,535.

Aus dem Weizen II wurden erhalten:

	Mehl 1)	Mehl 2)	Kleien
Wasser	13,00	12,55	13,10
Fette Stoffe	1,14	1,18	2,39
Stickstoffhaltige Substanzen	7,84	8,03	10,27
Stärke u. Dextrin	76,72	76,39	—
Cellulose, lösliche u. unlösl. Stoffe	—	—	71,39
Salze	1,30	1,85	2,85
	100,00	100,00	100,00.
Stickstoff in Procenten	1,254	1,285	1,644.

Das Brod aus diesen beiden Mehlen enthielt, bei 100° getrocknet, 1,400 resp. 1,503 pC. Stickstoff. Der Kleber aus dem ägyptischen Weizen ist dunkelgrau, körnig und wenig elastisch. Die Mehle enthielten 13,2 resp. 15,6 pC. feuchten Kleber, entsprechend 8,3 und 9,8 bei 100° getrocknet. Der Kleber enthielt 0,79 pC. fette Stoffe, 4,40 Salze und 11,20

(1) Compt. rend. LXVIII, 453; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 365; Bull. soc. chim. [2] XII, 167.

Stickstoff. Die geringe Elasticität rührt von der Anwesenheit von Zellgewebe her.

Nach W. O. Atwater (1) enthält Mais in 100 Th. folgende Bestandtheile : Mais.

	Early Dutton	Commun Yellow	King Philip	Stowells Evergreen Sweet
Wasser	8,08	10,52	9,79	10,86
Albuminkörper	9,62	9,72	11,87	11,10
Zucker	3,00	4,78	3,05	11,64
Gummi	4,22	2,36	4,80	4,64
Stärkmehl	65,40	64,49	62,23	49,58
Fett	5,67	4,42	4,45	7,66
Cellulose	2,52	2,40	2,21	2,63
Asche	1,52	1,81	1,60	1,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Méhay (2) bestimmte den Gehalt an Zucker und Oxalsäure in der Wurzel, den Stengeln und den Blättern der Zuckerrübe. Zuckerrüben.

Er fand in 100 Th. :

		Wurzel	Stengel	Blätter
Krystallisirbarer Zucker		12,00	0,25	0,00
Unkrystallisirbarer Zucker	nach Payen bestimmt	0,50	2,72	1,23
	„ Dubrunfaut „	0,70	3,62	1,64
	„ Barreswil „	0,54	3,25	1,25
Oxalsäure		0,22	0,43	1,86
Dichtigkeit des Saftes		106,00	102,83	102,53
Rotationsvermögen des Saftes (Soleil'scher Apparat)		74,00	3,6	0,5.

Er glaubt, dafs der unkrystallisirbare Zucker dem Invertzucker ähnlich zusammengesetzt sei, nur scheine hier der rechtsdrehende Zucker vorzuwalten.

A. Classen (3) fand bei Untersuchung von sehr reifen Trauben (I. Franken oder Oesterreicher; II. weifse Gutedel; III. rothe Gutedel) folgende Werthe : Trauben.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 352. — (2) Compt. rend. LXIX, 754. — (3) J. pr. Chem. CVI, 9.

Trauben.

	I.	II.	III.
1000 Grm. gaben Saft :	577	634	688 Grm.
Derselbe enthielt in 10000 Th. :			
Feste Bestandtheile (bei 100°)	1644	1897	2046
Traubenzucker	1499	1624	1740
Freie Säure (Aepfelsäure) .	72	68	48
Asche	27,83	30,95	40,08
Die Asche enthielt in 100 Th. :			
Chlor	0,39	0,74	0,59
Schwefelsäure	3,67	5,75	4,19
Phosphorsäure	16,67	16,16	14,05
Kieselsäure	2,73	1,45	1,65
Kali	64,25	66,37	71,45
Natron	0,43	1,16	1,44
Magnesia	4,74	2,84	2,62
Kalk	6,61	4,65	3,05
Eisenoxyd	0,32	0,48	0,40
Manganoxyd	0,18	0,39	0,45.

Galläpfel. J. Barrow (1) theilt vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung englischer und Aleppo-Galläpfel mit. Sie enthalten :

	Aleppo-	Engl. Galläpfel
Tannin	61,65	26,71
Gallussäure . .	1,60	Spuren
Holzfaser . . .	15,68	47,88
Wasser	12,32	20,61
Farbstoff u. s. w.	8,75	4,80
	100,00	100,00.

Mutterkorn. Nach J. C. Hermann (2) besteht das *fette Oel* des *Mutterkorns (Secale cornutum)* aus einem Gemenge der Glyceride *Tripalmitin* und *Trioleïn*, und zwar procentisch aus :

22,703	Palmitinsäure
69,205	Oleïnsäure
8,091	Glyceryl
100,000.	

(1) Chem. News XIX, 116. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 481.

Mutterkorn.

Aufserdem enthält es Spuren von *Essigsäure, Buttersäure, Trimethylamin, Ammoniak* und als farbige Materie *Ergotin* (woraus wohl die beiden vorigen entstanden sind). Das *Ecbolin* wurde nach Wenzell (1) erhalten; es ist ein in Wasser und Alkohol löslicher brauner bitterer Firnifs, reagirt alkalisch und wird gefällt : durch Quecksilberchlorid weifs, Phosphormolybdänsäure gelb, Gerbsäure schmutzigweifs, Kaliumbijodid rothbraun, Goldchlorid bräunlich, Platinchlorid orange (nicht sofort) Cyankalium weifs.

Das Mutterkorn enthält 5 pC. Wasser; die Asche enthält :

1,5075	Chlornatrium
30,0622	Kali
0,6467	Natron
1,3837	Kalk
4,8753	Magnesia
0,5851	Alaunerde
0,8598	Eisenoxyd
0,2646	Manganoxydul
45,1242	Phosphorsäure
14,6740	Kieselsäure
99,9831.	

Die Phosphate sind theilweise als metaphosphors. Salze in der Asche enthalten.

Opium.

Nach F. A. Flückiger (2) gab *Opium* ab

an Benzol	10,83	{ 4,50 Narcotin; 6,43 Caoutchouc mit Spuren von Fett,
Alkohol	57,67	worunter etwa 20 pC. unbek. Körper,
Wasser	9,67	Schleim,
Essigsäure	1,73	Salze, Pectinsäure u. farbige Materie,
Ammoniak	7,33	Pectinsäure,
durch Verbrennen des Restes 12,77 wurden	2,39	Asche erhalten, mithin
bleiben	10,38	Cellulose
	100,00.	

(1) Jahresber. f. 1865, 634. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 429.

Wurde Opium direct eingeäschert, so lieferte es 5,32 pC. Asche. Die Pectinsäure wird zuweilen aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure erst auf Zusatz von Alkohol gefällt. Das Pectin scheint im Safte des Mohnkopfs und nicht in den Kapseln selbst enthalten zu sein.

Zucker im Krapp.

Nach W. Stein (1) ist in der Krappwurzel Rohrzucker enthalten. Er erhielt 8 pC. Rohkrystalle und schlägt den ganzen Zuckergehalt auf 14 bis 15 pC. an, deren technische Gewinnung Er empfiehlt.

Pflanzenentwickelung und Ernährung.

C. Neubauer (2) stellte chemische Untersuchungen an über das Reifen der Weintrauben. Er bestimmte hierzu den Trockengehalt bei 100°, die Aschenbestandtheile, den Gehalt an Zucker, freier Säure und Stickstoff in der Saftflüssigkeit, eben so im unlöslichen Rückstand die Asche, den Stickstoff und die Cellulose. Kali und Phosphorsäure wurden besonders bestimmt. Die Untersuchungen (11 resp. 10) erstrecken sich über drei Monate. In Folge des schnell steigenden Zuckergehalts und der Abwesenheit fertig gebildeter, zum Uebergange in Zucker geeigneter Substanzen schliefst Er, dafs der Zucker ein Lebensproduct der entwickelten Beerenzellen sei, womit auch die Thatsache, dafs die Traube nicht nachreift, in Uebereinstimmung stehe. — Mit zunehmender Reife nimmt die freie Säure in den Trauben ab, der Gehalt an Mineralbestandtheilen zu; hieraus schliefst Er, dafs durch die Zufuhr von Mineralbestandtheilen die sauren Salze in neutrale verwandelt werden. Bei Ermittelung der geeigneten Zeit zur Lese, resp. der Zeit des höchsten absoluten Zuckergehalts, zeigte sich, dafs derselbe am Höchsten ist, wenn die Beeren vollfaul sind. Das Gewicht nahm dann noch von 1,7 auf 0,625 Grm. (Rosinenbildung) ab, der Wassergehalt, für je 100 Beeren, von 1275 auf 756 Grm., der Zucker-

(1) J. pr. Chem. CVII, 444. — (2) Aus landwirthschaftl. Versuchsstationen 1869 in Chem. Centr. 1869, 974.

gehalt zeigte relative Zunahme, doch fand in Wirklichkeit Abnahme von 292 (gesund grün) auf 234,6 (edelfaul) und 153,1 Grm. (geschimmelte und geschrumpfte Auslese) statt. In elf Tagen war diefs ein Verlust von 34,7 pC. Die Säure sank von 11,5 auf 2,5, die Albuminate von 3,1 auf 2,7, die Mineralbestandtheile von 7,5 auf 5,6, die Summe der löslichen Bestandtheile von 282 auf 185,5 Grm. Er glaubt diesen Verlust durch Zersetzung unter Mitwirkung der Schimmelpilze herbeigeführt.

Pflanzenentwickelung und Ernährung.

A. Petit (1) entwickelt für die nach Seiner Ansicht beim Reifen der Früchte stattfindende Verwandlung von Weinsäure und Aepfelsäure in Traubenzucker einfache Gleichungen, indem Er Kohlensäure und Sauerstoff austreten läfst, ohne jedoch den geringsten Beweis zu geben, dafs es in der That so geschieht.

Nachdem Boussingault (2) sich durch einige Vorversuche überzeugt hatte, dafs Blätter in einer Atmosphäre von $^1/_3$ Vol. Kohlensäure und $^2/_3$ Vol. Wasserstoffgas in Gegenwart von Phosphor die Kohlensäure im Sonnenlicht vollständig zu zersetzen vermögen, fand Er, dafs in absoluter Dunkelheit keine Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter erfolgt, insofern der Phosphor in derselben Atmosphäre nicht leuchtete. Eben so wenig geschah diefs nach Sonnenuntergang während der Dämmerung. Dagegen findet die Zersetzung statt noch in beträchtlich geschwächtem Licht und bei Temperaturen von 0°,5 bis 1°,5 für verschiedene Pflanzen. In weiteren Versuchen bestätigte Er die Erfahrung, dafs im Dunkeln gewachsene Pflanzen sogleich mit dem Auftreten von Chlorophyll im Licht Kohlensäure zersetzen. Sobald die Pflanzen aus dem Sonnenlicht in die Dunkelheit gebracht werden, hört die Zerlegung der Kohlensäure momentan auf.

(1) Compt. rend. LXIX, 760. — (2) Compt. rend. LXV, 410; ausführl. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 321.

Pflanzenentwickelung und Ernährung.

Th. Schloesing (1) suchte an Tabakpflanzen die Beziehungen zwischen der Transpiration der Luftorgane und der Assimilation der Bodenbestandtheile festzustellen. Er zog deshalb eine Pflanze (A) unter einer Glasglocke in einem mäfsigen Luftstrom und drei andere (B) im Freien, jede zu 12 Blättern. A verdunstete hierbei 7,9 Liter, jede Pflanze B 23,3 Liter Wasser. A gab ferner 13,0 pC., B 21,8 pC. Asche. Die Versuche mit A dauerten vier, die anderen sechs Wochen. Er fand in A 19,3 pC. Stärkmehl, in B 1 pC. und zieht aus diesen und den übrigen gefundenen Werthen folgenden Schlufs : Das Stärkmehl ist das erste Product der Assimilation des Kohlenstoffs und des Wassers. Bei normaler Vegetation werden die Mineralbestandtheile in der nöthigen Menge aufgenommen und das Stärkmehl wieder verarbeitet, bei stark reducirter Transpiration und hierdurch verursachter geringerer Aufnahme von Mineralbestandtheilen bleibt ein Theil des Stärkmehls ohne weitere Verwendung in der Pflanze angehäuft.

Phosphate in Samen.

Nach F. C. Calvert (2) enthält die Baumwolle an Phosphorsäure (in löslichen Phosphaten) in 100 Theilen :

in der Schotenhülse . . .	0,300
in den Samen	1,092
in der Faser	0,050.

In der Hülse ist die Phosphorsäure hauptsächlich an Kali und Eisen gebunden, neben etwas Kalk und einer Spur von Magnesia, in den Samen an Kali und Magnesia, neben etwas Eisen, in der Faser an Magnesia, neben Spuren von Kali und Kalk. Nahezu die ganze Summe der Basen ist an Phosphorsäure gebunden.

Der Weizen enthält in 100 Th. Samen an Phosphorsäure 0,633 bis 0,749, davon 0,394 resp. 0,376 in Form löslicher Phosphate. Die Kleie hiervon enthielt 1,682 pC.

(1) Compt. rend. LXIX, 353. — (2) Chem. News XX, 121.

(davon 1,264 Th. löslich in Wasser), das Mehl 0,971 pC. Phosphorsäure, davon 0,080 in Form löslicher Phosphate. Es mufs hierbei auffallen, dafs sowohl Kleie, als auch das Mehl reicher an Phosphorsäure sind, als das ganze Korn.

A. Vogel (1) theilt Beobachtungen mit über die Aufnahme von Kieselerde durch Wasserpflanzen *(Lemna minor)*.

Eiweifs-körper.

A. Fuchs (2) zeigte, wie früher Diakonow (3), durch Versuche, dafs die in Eiweifskörpern durch Kaliumplatincyanür entstehenden Niederschläge je nach der Art und Zeitdauer des Auswaschens sehr wechselnde Zusammensetzung besitzen (von 5,8 bis 1,5 pC. Platingehalt) und daher zur Bestimmung des Aequivalents dieser Körper (4) nicht geeignet sind. Der in Eiweifslösung durch salpeters. Silber erzeugte Niederschlag enthielt nur 3,3 pC. Silber, während Lieberkühn darin 6,56 pC. gefunden hatte.

Die in angesäuerter Eiweifslösung durch Platinchlorid entstehenden Niederschläge schwanken in ihrer Zusammensetzung weniger (zwischen 7,95 und 8,77 pC. Platin nach dem Trocknen bei 100°).

Eine vorläufige Notiz von A. Danilewsky (5) über die Eiweifskörper enthält zum Theil zu unbestimmte Angaben, als dafs wir sie mittheilen könnten. Wir heben hervor, dafs Er ein nicht circularpolarisirendes Albumin von 2 pC. Schwefelgehalt aus Hühnereiweifs isolirt haben will. Alle Eiweifsarten sollen 0,7 pC. Schwefel mit Sauerstoff unmittelbar verbunden enthalten (wie in den Sulfosäuren). Der anderweitig darin enthaltene Schwefel variire zwischen 0,2 und 1,3 pC.

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 109. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 372; Zeitschr. Chem. 1870, 93. — (3) Jahresber. f. 1867, 771. — (4) Vgl. Schwarzenbach, Jahresber. f. 1865, 642. — (5) Zeitschr. Chem. 1869, 41.

Eiweifs.

Wird, nach der Angabe von D. Monnier (1), Hühnereiweifs mit dem gleichen Volum Wasser geschlagen, durch feine Leinwand geseiht und in flachen Gefäfsen an der Sonne eingetrocknet, oder auch nach sechstägigem Stehen in zerstreutem Licht im Trockenofen verdunstet, so bleibt ein in Wasser völlig löslicher Rückstand, der beim Kochen *nicht* gerinnt. Durch Zusatz weniger Tropfen von Essigsäure oder anderer schwacher Säuren wird die Lösung nicht gefällt, erlangt aber wieder die Eigenschaft, wie Eiweifs zu coaguliren.

Eiweifsartige Stoffe des Bluts.

E. Eichwald (2) theilt Untersuchungen über die eiweifsartigen Stoffe der Blutflüssigkeit und des Herzbeutelwassers mit. Er beschreibt zunächst das aus (mit 10 Vol. Wasser) verdünntem Blutserum durch Einleiten von Kohlensäure sich abscheidende *Paraglobulin*. Es ist löslich in Neutralsalzen, neutralisirt höchst verdünntes Alkali und wird durch Säuren, selbst Kohlensäure, daraus gefällt. Die von dem Paraglobulin abfiltrirte Lösung scheidet auf Zusatz von sehr verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaction lockere bräunliche Massen ab, die sogleich in Kochsalzlösung sich lösen, später noch mehr. Nach dem Sammeln und Auswaschen ist diese Substanz in neutralen Salzlösungen nicht löslich, aber wohl in Alkalien, Säuren und Natronphosphat, und wird aus letzterer Lösung durch Säuren, selbst durch Kohlensäure gefällt. Sie soll hiernach *Syntonin* sein.

Das vom Paraglobulin und dem zweiten Niederschlag befreite verdünnte Serum scheidet auf Zusatz von wenig Essigsäure und abermaligem starkem Verdünnen abermals Syntonin ab und es bleiben zuletzt nur geringe Mengen beim Kochen coagulirender Substanz gelöst. Eichwald

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 470; Zeitschr. Chem. 1869, 662. — (2) Aus der St. Petersburger medicin. Zeitschrift XV, 239 in Chem. Centr. 1869, 561.

Eiweifsartige Stoffe des Bluts.

schliefst hiernach, dafs das sog. Blutalbumin ein Gemenge zweier Substanzen, nämlich von Paraglobulin und syntoningebender Substanz sei.

Das durch Säuren aus einem Gemenge gleicher Volume Blutserum und Kochsalzlösung gefällte sog. *Acidalbumin* ist nach Eichwald ein Gemenge von Syntonin und Paraglobulin. Löst man es in Wasser, so kann durch Sodalösung allmälig Syntonin niedergeschlagen werden, während Paraglobulin gelöst bleibt; durch Salzsäure von 10 pC. Gehalt wird aber letzteres in Syntonin verwandelt.

Die Lösungen von Syntonin in Ammoniak unterscheiden sich von den Lösungen in Natron dadurch, dafs sie durch Neutralisation oder Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure nicht gefällt werden; sie gerinnen aber beim Erwärmen genau wie sog. lösliches Albumin, und verhalten sich überhaupt, wie von Paraglobulin befreites Blutserum.

Eichwald gelangte durch Seine Versuche mit Herzbeutelflüssigkeit vom Rinde zu dem Resultat, dafs Kohlensäure die Abscheidung des Fibrins beschleunige, nicht etwa mechanisch wirke, sondern als Säure. Diese Flüssigkeit enthalte dieselben Bestandtheile wie das Blutplasma und gerinne nur wegen gröfseren Alkaligehalts langsamer als letzteres.

Die Reindarstellung der fibrinbildenden Substanz des Blutes gelingt, nach Eichwald, indem Plasma (erhalten aus 5 Vol. Pferdeblut und 1 Vol. gesättigter Glaubersalzlösung beim Stehen) mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung gefällt (wobei Paraglobulin gelöst bleibt) und mit einer Mischung von 1 Vol. Salzlösung und 2 Vol. Wasser bei möglichstem Luftabschlufs ausgewaschen wird. Der Rückstand löst sich in Wasser langsam, die Lösung gerinnt aber schnell.

Die Ursache der Gerinnung des Bluts findet Eichwald in der sehr rasch eintretenden Abschwächung der Alkalescenz des Blutes, sowie ferner darin, dafs die rothen Blutkörperchen Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abscheiden.

Fibrin. Nach A. Béchamp und A. Estor (1) ist das Fibrin des Bluts nur eine Pseudomembran, gebildet aus den Mikrozymen des Bluts und einer Substanz, welche sie mit Hülfe der eiweifsartigen Substanzen dieser Flüssigkeit abscheiden.

Maisfibrin. H. Ritthausen (2) fand bei einer Untersuchung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Mais zunächst die Angaben von Stepf (3) bestätigt, dafs aus Maismehl kein kleberartiger Körper abgeschieden werden könne. Den von Stepf als *Zeïn* bezeichneten Körper stellte Ritthausen in folgender Weise dar. Maispulver wird mit 80- bis 85 procentigem Weingeist eine Stunde bei 40 bis 50° digerirt, filtrirt und die Lösung durch Destillation auf das halbe Volum concentrirt. Die beim Erkalten sich abscheidende röthliche Masse wird unter Erwärmen in 90 procentigem Weingeist gelöst und durch Eingiefsen in absoluten Alkohol der gröfste Theil des Gelösten gefällt. Man kann die Lösung auch in dünnem Strahl in Aether giefsen und die sich abscheidenden weifsen Fäden mit Aether und hierauf mit absolutem Weingeist auswaschen. Man erhält auf diese Weise etwa 5 pC. eines von Ritthausen als *Maisfibrin* bezeichneten Körpers.

Nach der Behandlung mit absolutem Weingeist ist das Maisfibrin äufserst zäh, etwas weich, ohne alle Dehnbarkeit, völlig getrocknet erscheint es hornartig, gelblich, in gröfseren Stücken brüchig, aber nicht pulverisirbar. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in verdünntem Weingeist, reichlich in 70 bis 90 procentigem Weingeist schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen damit; doch scheidet sich beim Verdampfen des Weingeists das Gelöste nicht wieder ab, sondern es bleibt zuletzt ein öliger Rückstand, der auf Glasplatten zu farblosen zusammenhängenden Häuten ein-

(1) Compt. rend. LXIX, 713. — (2) J. pr. Chem. CVI, 471; Chem. Centr. 1869, 593; Zeitschr. Chem. 1870, 94. — (3) Jahresber. f. 1859, 592.

Maisfibrin.

trocknet. In sehr verdünnter Kalilauge (von 0,1 pC. Gehalt) löst es sich leicht und wird durch Neutralisation mit Säuren wieder unverändert gefällt. Eisessig löst es namentlich in der Wärme leicht auf, und auf Zusatz von Blutlaugensalz, basisch-essigs. Blei und vielen andern Salzen entstehen Niederschläge. Concentrirte Salzsäure giebt in der Kälte eine wenig bräunlich gefärbte Lösung.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder sehr verdünntem Weingeist verliert das Maisfibrin seine Löslichkeit in Weingeist, sowie in Kalilauge und in Eisessig. Die Zusammensetzung des Maisfibrins wurde im Mittel von sechs gut übereinstimmenden Analysen in 100 Th. gefunden zu 54,69 Kohlenstoff, 7,51 Wasserstoff, 15,58 Stickstoff, 0,69 Schwefel und 21,53 Sauerstoff. Sie zeigte keine Veränderung nach wiederholtem Auflösen in Weingeist oder in Kalilauge und Fällen durch Säure. Die Substanz zeigt daher mit dem *Glutenfibrin* (1) des Waizenklebers die gröfste Aehnlichkeit, ist aber in der Zusammensetzung etwas davon abweichend.

Pflanzenleim.

W. Kreusler (2) stellte aus dem Hafer einen dem Pflanzenleim ähnlichen Körper dar, dessen Zusammensetzung sich wesentlich nur im Schwefelgehalt von letzterem unterscheidet. Geschroteter Hafer wurde mit Weingeist von 80 pC. sechs Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt (oder auch bis nahe zum Sieden erwärmt), hierauf filtrirt und die Lösung auf $^1/_3$ eingedampft. Die sich abscheidende Masse wurde zuerst mit absolutem Alkohol ausgezogen, dann mit Aether, zuletzt nochmals mit absolutem Alkohol behandelt. Der Rückstand war in verdünnter Essigsäure nur zum Theil löslich; das Gelöste wurde durch Abstumpfen mit Kali gefällt, wobei der Niederschlag zum Theil aus noch saurer Lösung sich abschied, und in

(1) Jahresber. f. 1866, 719. — (2) J. pr. Chem. CVII, 17; Chem. Centr. 1869, 609; Zeitschr. Chem. 1870, 92.

Pflanzenleim.

60procentigem Weingeist in der Wärme gelöst, durch absoluten Alkohol endlich wieder abgeschieden. Nach abermaliger Wiederholung dieser Behandlung zeigte die Substanz 17,3 pC. Stickstoff, und endlich, nachdem sie wiederholt in Weingeist gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt worden war, enthielt sie in 100 Theilen (bei welcher Temperatur getrocknet?) 52,7 Kohlenstoff, 7,6 Wasserstoff, 17,7 Stickstoff, 1,66 Schwefel und 20,4 Sauerstoff.

In seinen Eigenschaften stimmt dieser als *Hafergliadin* bezeichnete Körper vollkommen mit dem Pflanzenleim (1) aus Eiweifs überein.

Durch eine sehr verdünnte Kalilauge entzog Kreusler dem Hafer einen *leguminartigen* Körper, der mit Essigsäure gefällt und durch Wiederholung derselben Operation, sowie durch Behandlung mit kochendem Weingeist und mit Aether gereinigt wurde. Die Präparate enthielten 1,3 bis 1,8 pC. Asche und nach Abzug dieser in 100 Th. (bei 140° getrocknet) :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff
51,63	7,49	17,16	0,79	22,93.

Seine Zusammensetzung nähert sich daher ebenfalls der des Legumins, so dafs Kreusler ihn als *Haferlegumin* bezeichnet.

Asparaginsäure aus Eiweifskörpern.

H. Ritthausen (2) theilt mit, dafs die von Ihm früher (3) als *Leguminsäure* bezeichnete *Säure* ein Gemenge von Asparaginsäure und *Glutaminsäure* (4) mit einer noch nicht isolirten Substanz ist. Die Trennung des Gemenges geschieht am Besten durch Behandlung mit kochendem 50- bis 60procentigem Weingeist, worauf der aus Asparaginsäure bestehende schwer lösliche Rückstand durch

(1) Jahresber. f. 1863, 618. — (2) Vorläufige Anzeige J. pr. Chem. CVI, 445; ausführl. J. pr. Chem. CVII, 218; Chem. Centr. 1869, 508, 632; Zeitschr. Chem. 1870, 126. — (3) Jahresber. f. 1868, 820. — (4) Jahresber. f. 1866, 719.

Auflösen in kochendem Wasser und Entfärben mit Thierkohle beim Erkalten in gänzenden Krystallen erhalten wird. Die aus den weingeistigen Lösungen beim Erkalten sich abscheidenden Knollen geben bei wiederholter Behandlung noch weitere Mengen von Asparaginsäure. Schneller erhält man die Asparaginsäure durch Kochen der wässerigen Lösung des Gemenges mit kohlens. Kupferoxyd, wobei asparagins. Kupferoxyd beim Erkalten der filtrirten Lösung sich abscheidet.

Asparaginsäure aus Eiweifskörpern.

Die so dargestellte Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$ krystallisirte, so lange sie noch nicht völlig rein war, in ziemlich grofsen *rhombischen* Prismen, die nach den Messungen vom Rath's das Axenverhältnifs a : b : c = 0,7929 : 1 : 0,5433 zeigen, und meist Combinationen des verticalen Prisma's (a : b : ∞ c) mit einem Querprisma (a : c : ∞ b) sind. Die reine Säure konnte nur in zur Messung ungeeigneten Krystallblättern dargestellt werden. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure zeigte sich rechtsdrehend; Molecularrotationsvermögen $[\alpha]_D = +25^0,16$. Das *Kupfersalz* dieser Asparaginsäure krystallisirte in feinen blauen Nadeln, die bei 140° 29,1 pC. Wasser verloren und der Formel $C_4H_5CuNO_4 + 4^1/_2 H_2O$ entsprachen. (Nach Dessaignes enthält das asparagins. Kupfer 5 Mol. Wasser.) Auch das Baryt- und das Silbersalz entsprachen den bekannten Salzen der Asparaginsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wurde endlich Aepfelsäure daraus erhalten.

Die *Glutaminsäure* $C_5H_9NO_4$ bleibt in den weingeistigen Mutterlaugen zunächst gelöst, wird aber beim Verdunsten daraus in Tetraëdern krystallisirt erhalten, Anfangs mit Asparaginsäure gemengt, von der sie durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt werden. Sie krystallisirt (nach den Bestimmungen vom Rath's) in rhombischen Tetraëdern (1); Axenverhältnifs 0,80115 : 1 : 1,1788. Ge-

Glutaminsäure aus Eiweifskörpern.

(1) Vgl. Werther's Krystallbestimmung, Jahresber. f. 1866, 720.

Glutaminsäure aus Eiweißkörpern.

wöhnlich tritt nur das rechte Tetraëder auf, zuweilen in Combination mit dem Gegentetraëder. Durch Kochen mit kohlens. Kupferoxyd wurde eine tiefblaue Lösung erhalten, welche nach einigen Tagen glänzende dunkelblaue Krystalle $C_5H_7CuNO_4 + 2^1/_2 H_2O$ absetzte, die bei 140° wasserfrei wurden. Auch die aus Kleber und Conglutin dargestellte Säure zeigte bei neuen Versuchen das gleiche Verhalten. Wird die Lösung dieses Salzes in Salpetersäure oder Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, so scheiden sich bald kleine hellblaue Prismen ab, die nur 2 Mol. Wasser enthalten.

Die Glutaminsäure wirkt rechtsdrehend; das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 34^0,7$. (Vgl. Scheibler's Homologes der Asparaginsäure, diesen Bericht S. 650.)

Die Asparaginsäure wurde auch von W. Kreusler (1) aus Caseïn, Eiweifs, Vitellin und Horn durch Behandlung mit Schwefelsäure gewonnen. Er wandte hierbei das gleiche Verfahren an, wie Ritthausen (2). Die Menge der hierbei erhaltenen Asparaginsäure war nur gering, Glutaminsäure konnte nicht gefunden werden.

Thierchemie. Milch.

Wir geben folgende Zusammenstellung der von A. Commaille erhaltenen Resultate Seiner Untersuchungen der Milch von Thieren in Algier (3) und ferner der Milch von Marseille (4). Die Ausführung der Analysen geschah nach dem Verfahren von Millon und Commaille (5). 1000 Th. Milch enthalten :

(1) J. pr. Chem. CVII, 240; Chem. Centr. 1869, 637; Zeitschr. Chem. 1870, 93. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 820. — (3) J. pharm. [4] X, 96. — (4) J. pharm. [4] X, 251. — (5) Jahresber. f. 1864, 737.

Milch von Thieren in Algier :

	von Kühen arabis. Race		von Kühen breton. Race	von Ziegen			von Schafen
	(1) 8 Tage	10 Monate	5 Monate	35 Tage	1 Jahr	2 Mon.	
Butter	37,98	53,35	39,30	39,43	61,49	41,07	58,75
Caseïn	33,90	35,70	36,83	29,86	36,51	30,00	41,85
Milchzucker . . .	47,79	43,86	41,84	43,04	49,84	57,20	44,94
Lactalbumin . . .	16,49	0,94	1,26	9,42	9,29	7,94	11,30
Lactoproteïn . . .	—	3,93	4,37	—	—	—	3,16
Organische Säuren	—	4,03	8,61	—	—	—	4,63
Asche	7,82	6,10	6,93	7,44	7,00	7,73	9,22
	143,98	147,91	139,14	132,53	164,13	143,94	168,85.

(1) Zeit nach dem Kalben.

Milch von Kühen aus der Nähe von Marseille :

	Erste Milch aus dem Euter	Erste Melkung	Zweite Melkung	Dritte Melkung	Schlempefütterung	Trockenes Futter
Butter . .	11,55	38,70	64,20	82,25	18,20	30,25
Caseïn . .	33,15	32,80	32,05	30,25	26,40	28,25
Milchzucker	34,43	37,09	32,57	36,83	33,80	37,09
Lactalbumin	5,01	5,06	4,51	3,32	4,30	3,05
Lactoprot. und org. Säuren	24,10	14,30	16,47	10,00	5,13	19,30
Asche . .	7,15	5,06	5,64	5,76	5,73	6,11
	115,39	133,01	155,44	168,41	93,56	124,05.

E. H. v. Baumhauer (1) erhielt bei der Untersuchung der Kuhmilch nach Seinem Verfahren (vgl. diesen Bericht bei analytische Chemie) folgende Resultate : Milch.

1000 CC. Milch enthielten (wir geben nur die Grenzwerthe von 112 Analysen) :

	Milch bei Stallfütterung	Colostrum	Milch von Kühen auf der Weide
Butter	19,5 bis 43,4	77,1 bis 22,6	21,4 bis 38,5
Milchzucker . .	35,5 „ 47,4		— „ —
In Wasser löslich außerdem . .	11,3 „ 20,8		— „ —
In Wasser unlösl.	24,1 „ 44,8		— „ —
Mineralbestandth.	6,8 „ 8,0	12,3 „ 10,0	6,8 „ 7,6
Summe der nicht flücht. Bestandth.	104,4 „ 137,4	288,5 „ 205,9	112,9 „ 129,6.

(1) Archiv. néerland. IV, 262.

Schweinemilch.

Ch. A. Cameron (1) fand die Zusammensetzung der schwer zu erhaltenden Schweinemilch (von 1,041 spec. Gewicht) :

Wasser	81,80
Fett	6,00
Caseïn	5,30
Milchzucker	6,07
Mineralbestandtheile	0,83
	100,00.

E. Brücke (2) weist nach, dafs normaler Weise Eiweifskörper im Organismus aufgesaugt werden, ohne vorher in Peptone verwandelt worden zu sein.

C. Voit theilt Seine Versuche und darauf gestützte Ansichten über die Fettbildung im Thierkörper ausführlich (3) mit.

Magensaft.

E. N. Horsford (4) entwickelt Seine Ansichten über die Ausscheidung freier Salzsäure im Magensaft.

Eigenthümliche Harnbestandtheile.

O. Schultzen und L. Riefs (5) fanden im Harn von Menschen bei acuter Leberatrophie eine als *Oxymandelsäure* bezeichnete Säure. Der Harn schied beim Eindampfen zuerst Tyrosin und Leucin ab; die Mutterlauge wurde mit Weingeist ausgefällt, die Lösung verdunstet und der Rückstand, nach dem Zusatz verdünnter Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs nach dem Abdestilliren Oeltropfen und Krystallnadeln, welche letztere sich in Wasser lösten, und nachdem durch Bleizucker ein gefärbter Niederschlag ausgefällt war, mit Bleiessig einen körnig-krystallinischen Niederschlag gaben. Durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff wurde die Oxymandelsäure $C_8H_8O_4$ in langen biegsamen

(1) Chem. News XIX, 217. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 612; im Ausz. J. pr. Chem. CVII, 119. — (3) Zeitschrift für Biologie V, 79, 329, 431. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 391; Chem. News XIX, 229. — (5) Aus den Annalen des Charité-Krankenhauses XV, 72 in Chem. Centr. 1869, 680.

farblosen Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 162°. Die Krystalle enthalten etwa 4,6 pC. Wasser, sie verwittern über Schwefelsäure. In warmem Wasser, in Weingeist und in Aether ist sie leicht löslich, etwas weniger in kaltem Wasser. Bei der Destillation mit Kalkhydrat wurde Phenol erhalten. Das *Kalksalz* der Säure $(C_8H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen glasglänzenden Nadeln.

Eigenthümliche Harnbestandtheile.

Aus einem in gleicher Weise behandelten Harn bei acuter Phosphorvergiftung hinterliefs der Aetherauszug einen Syrup, aus welchen sich warzenförmig gruppirte farblose rhombische Blättchen absetzten. Sie waren eine stickstoffhaltige Säure, welche nicht durch Bleiessig, aber mit Silberlösung gefällt wurden. Der Silberniederschlag enthielt 33,9 pC. Silber und krystallisirte aus kochendem Wasser in glänzend weifsen Nadeln. Die Säure zersetzte sich beim Erhitzen und gab bei der Destillation mit Kalk Anilin. Sie schmolz bei 184 bis 185°.

Leucin und Glycocoll im Organismus.

O. Schultzen und M. Nencki (1) haben beobachtet, dafs *Acetamid* von Hunden unverändert im Harn ausgeschieden wird, *Glycocoll* und *Leucin*, welche den Hunden gegeben wurden, erschienen nicht wieder im Harn, sondern bewirkten eine entsprechende Vermehrung der Harnstoffausscheidung (auf 1 Mol. Glycocoll nahezu 1 Mol. Harnstoff); Phenylglycocoll wirkte tödtlich.

Schafwolle.

M. Märker und E. Schulze (2) machen Mittheilungen über die Zusammensetzung der rohen Schafwolle.

In 100 Th. lufttrockener Wolle sind enthalten :

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 566. — (2) J. pr. Chem. CVIII, 193; Zeitschr. Chem. 1870, 281; Chem. Centr. 1870, 698.

Schafwolle.

	Wolle von Landschafen					Wolle von Rambouillet-Vollblutschafen		
	1	2	3	4	5	6	7	8
Feuchtigkeit	23,48	16,90	16,92	18,86	17,45	12,28	10,83	11,62
Fett	7,17	—	—	—	—	14,66	—	—
In Wasser löslich (Wollschweifs)	21,13	20,71	22,98	21,78	22,26	21,83	20,50	22,49
In Alkohol löslich . .	0,35	—	—	—	—	0,55	—	—
In verdünnter Salzsäure löslich	1,45	—	—	—	—	5,64	—	—
In Alkohol und Aether löslich	0,29	—	—	—	—	0,57	—	—
Reine Wollfaser . .	43,20	50,08	43,50	46,54	42,28	20,83	32,78	29,51
Schmutz	2,98	—	—	—	—	23,64	—	—

Der in Wasser lösliche Theil der Wolle (Wollschweifs) enthielt in 100 Theilen :

	Wolle von Landschafen				Wolle von Rambouillet-Vollblutschafen	
	2	3	4	5	7	8
Organische Stoffe . .	58,92	59,47	59,76	61,86	59,12	60,47
Darin Stickstoff . . .	1,85	1,89	2,57	2,81	3,27	3,42
Mineralstoffe (kohlensäurefrei)	41,08	40,53	40,24	38,14	40,88	39,53

Der Gehalt an Ammoniak betrug in 100 Theilen des Wollschweifses nur 0,06 bis 0,48 Theile, es waren daher aufser diesem noch andere stickstoffhaltige Körper darin enthalten (vielleicht Harnstoff?). Salpetersäure war nicht nachweisbar.

Der Gehalt der Rohwolle an kohlens. Kali betrug 1,10 bis 4,08 pC. Die Asche des Wollschweifses hat folgende Zusammensetzung :

Schafwolle.

	2 u. 3 vereinigt	4. u. 5 vereinigt
Kali	58,94	63,45
Natron	2,76	Spur
Kalk	2,44	2,19
Magnesia	1,07	0,85
Chlor	4,25	3,83
Schwefelsäure	3,13	3,20
Phosphorsäure	0,73	0,70
Kieselsäure	1,39	1,07
Kohlensäure	25,79	25,38
Ab O für Cl	0,96	0,86
Summe	99,54	99,77

Spuren von Eisenoxyd blieben unbestimmt.

Die reine Wollfaser wurde analysirt und enthielt in 100 Theilen (nach Abzug von 0,08 bis 0,37 pC. Asche) :

	2	3	4	5	7	8
Kohlenstoff	49,25	49,49	49,67	49,89	49,58	50,46
Wasserstoff	7,57	7,58	7,26	7,36	7,19	7,37
Stickstoff	15,86	15,55	16,01	16,08	15,54	15,73
Schwefel	3,66	3,73	3,41	3,57	3,69	3,43
Sauerstoff	23,66	23,65	23,65	23,10	24,00	23,01

Wollschweifs.

S. Cloëz (1) macht Mittheilungen über die Bestandtheile des Wollschweifses der Schafe, wobei Er besonders das Verhältnifs zwischen dem Kali- und Natrongehalt berücksichtigt. 100 Th. der löslichen Bestandtheile der Asche des Wollschweifses enthalten :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kohlens. Kali	84,80	85,27	88,65	87,14	87,02	87,27	86,65	88,58
Schwefels. Kali . . .	—	—	—	3,81	4,06	3,59	5,04	5,76
Schwefels. Natron . . .	4,65	4,33	3,40	0,42	0,52	0,68	0,28	1,20
Chlornatrium	10,45	9,75	7,83	8,57	8,41	8,27	7,98	4,42
Natrongehalt auf 1000 Th. Kali	131	130	93	77	76	76	70	36

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 23.

Wollschweifs.

Der Gehalt an Wollschweifs wechselte zwischen 30 und 40 pC. der Rohwolle.

Nr. 1 bis 5 stammt von Schafen, die in der Nähe des Meeres weideten, Nr. 6 weideten 2 Kilom. vom Meer entfernt, Nr. 7 zu Saint-Valery-sur-Somme, Nr. 8 145 Kilom. vom Meer entfernt.

Die löslichen Bestandtheile der Asche des Menschenschweifses fand Cloëz in 100 Th. :

Kohlens. Kali . .	31,82
Schwefels. Kali .	11,76
Chlorkalium . . .	16,02
Chlornatrium . .	38,54
	98,14.

Seide.

Ch. Mène (1) untersuchte 16 Sorten roher gelber Seide und fand hierbei folgende Werthe :

Kohlenstoff	49,7	bis	55,0
Wasserstoff	4,5	„	5,8
Stickstoff	10,3	„	12,5
Sauerstoff	21,6	„	24,5
Wasser	9,0	„	11,7
Asche	1,7	„	3,7
Dichtigkeit	1,670	„	1,800
Fibroïn	50,0	„	51,4
In Wasser löslich	16,0	„	18,5
In Aether „	1,9	„	2,5
In Essigsäure „	16,8	„	19,0.

C. Karmrodt (2) fand in den von spinnreifen Seidenraupen ausgeschiedenen Tropfen relativ viel Harnsäure und Kali (45,5 pC. der Trockensubstanz). Die von ausgeschlüpften Seidenspinnern ausgeschiedenen Tropfen enthielten in 100 Th. der trockenen Masse :

(1) Compt. rend. LXIX, 828. — (2) Aus landwirthschaftl. Versuchsstationen in Chem. Centr. 1869, 1039.

Kali	6,38	Chlor	0,58
Natron	0,52	Phosphorsäure	4,34
Magnesia	4,03	Schwefelsäure	1,43
Kalk	1,05	Kieselsäure	1,51
Eisenoxyd	0,40	Kohlensäure	0,82.

Aufserdem 56,83 pC. Harnsäure (berechnet nach dem 17,05 pC. betragenden Stickstoffgehalt) und 22,16 pC. andere organische Stoffe.

Fluor im Gehirn.

E. N. Horsford (1) hat in einem längere Zeit in Spiritus aufbewahrten, dann aber eingetrockneten Gehirn eines Menschen einen Gehalt von *Fluor* nachgewiesen. Das Gehirn wurde mit Kalk gemischt, im Platintiegel geglüht, hierauf mit Kieselsäure zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Es entwickelte sich hierbei Fluorkiesel, wie sich daran zeigte, dafs auf einem mit Wasser befeuchteten Glasstab, der in den Dampf gehalten wurde, sich ein Häutchen von Kieselsäure absetzte. Die Reagentien wurden vorher auf einen Fluorgehalt geprüft.

Auf Beiträge zur Kenntnifs der *Gallen-* und *Harnpigmente* von M. Jaffe (2), welche hauptsächlich die Absorptionsstreifen im Spectrum berücksichtigen, können wir nur verweisen.

Turacin.

A. W. Church (3) hat aus den Federn von Turaco (vier Species) einen eigenthümlichen Farbstoff dargestellt und als *Turacin* bezeichnet. Er wird durch verdünnte alkalische Lösungen ausgezogen und durch Säuren gefällt. Es wird von Ihm nur mitgetheilt, dafs er 5,9 pC. Kupfer enthält. Das Spectrum desselben (in welcher Lösung ?) zeigt zwei schwarze Absorptionsstreifen.

Cochenille und Kermes.

Ch. Mène (4) giebt folgende Zusammenstellung der Resultate Seiner Untersuchungen :

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 202; Zeitschr. Chem. 1869, 409. — (2) J. pr. Chem. CIV, 401; Zeitschr. Chem. 1869, 666. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 436; Chem. News XIX, 265; Pogg. Ann. CXXXVII, 496; Zeitschr. Chem. 1869, 445. — (4) Compt. rend. LXVIII, 666; J. pr. Chem. CVI, 314.

	Cochenille				Kermes			
	Guatemala	Canarien	sog. todte	Java	sog. Chêne-Vert	aus der Provence	aus Spanien	aus Polen
Wasser u. Verlust	4,700	6,060	4,135	8,033	7,214	6,435	6,855	6,217
Stearin	8,155	10,131	3,090	4,255	3,108	2,925	2,935	3,120
Margarin . . .	8,451	8,293	3,007	3,108	1,435	1,409	1,517	2,006
Unlösl. Stoffe . .	6,172	6,004	12,712	14,159	12,735	11,728	11,892	14,445
Stickstoffhaltige Stoffe	7,115	7,152	15,145	12,182	15,355	14,915	14,925	13,277
In Wasser lösliche Stoffe	13,208	10,031	30,674	17,617	25,965	30,248	33,841	37,755
Farbstoffe . . .	48,823	49,007	26,172	33,795	26,955	24,190	20,975	15,100
Asche	3,376	3,322	5,065	6,210	6,233	8,150	7,060	8,080
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Luteïn.

Den im *Corpus luteum* der Kuh enthaltenen Farbstoff, welchen Piccolo und Lieben (1) als Hämoluteïn bezeichneten, benennt J. L. W. Thudichum (2) *Luteïn*. Derselbe Körper kommt nach Ihm auch in der Butter, dem Blutserum, Eidotter und in pathologischen Fällen in Eierstockgeschwülsten und Cysten und serösen Ergüssen vor. Im Pflanzenreich findet er sich häufig, z. B. im Mais, den Carotten und in vielen Staubfäden. Thudichum giebt nicht an, wie man diesen Körper von Fetten und Cholesterin, womit er stets gemengt ist, trennen kann, sondern beschreibt nur die Absorptionsstreifen desselben in ätherischer und weingeistiger Lösung. Er soll in scheinbar rhombischen Blättern krystallisiren. Essigs. Quecksilber(oxydul?) fällt ihn (aus welcher Lösung?) vollständig, mit gelber Farbe; salpeters. Quecksilber(oxydul?) giebt einen gelben, beim Stehen weifs werdenden Niederschlag.

Gallenfarbstoffe.

R. L. Maly (3) hat Seine Untersuchungen über Gallenfarbstoffe (4) fortgesetzt. Er bestimmte quantitativ die verschiedenen Mengen von Brom, die bis zum Eintritt der

(1) Jahresber. f. 1868, 828. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 253; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 63; Chem. Centr. 1869, 65; J. pr. Chem. CVI, 414. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 597. — (4) Jahresber. f. 1868, 824.

Gallenfarbstoffe.

verschiedenen Farben bei der Gmelin'schen Reaction verbraucht werden. Das blaue Oxydationsproduct entsteht vorzüglich schön, wenn man zu dem in Chloroform vertheilten Cholepyrrhin alkoholische Bromlösung tröpfelt. Sobald das reine Blau eingetreten, wurde die Flüssigkeit der Verdunstung überlassen, wobei eine glänzende dunkele Masse hinterblieb, die in dünner Schichte über dem Porcellan dunkelgrün erschien, aber sich in Alkohol sofort prachtvoll blau löste. Aether nimmt weniger davon auf, wohl aber Alkohol-Aether. Die alkoholische blaue (etwas bromwasserstoffhaltige) Lösung zeigte folgende Reactionen. Mit verdünnter Salpetersäure schwach erwärmt geht die blaue Farbe langsam durch Violett und Purpurroth in Hellbraun über. Mit Aetzkali entsteht eine schmutzig saftgrüne Flüssigkeit, die durch Salzsäure wieder blau wird; mit Ammoniak dunkelindigblaue Flüssigkeit, durch Salzsäure wieder feurig blau. Bleizuckerlösung giebt einen dunkelgrünblauen Niederschlag; das Filtrat ist nicht vollständig entfärbt. Salpeters. Silber gab nur etwas Bromsilber; nach dessen Entfernung fällte etwas Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag, der in Essigsäure und Alkohol gelöst eine Anfangs violette, dann schön blaue Lösung ab. Mit Salzsäure und Zink wird die blaue Lösung langsam dunkelgrün, dann saftgrün; Salzsäure allein verändert die Farbe nicht. Schwefelwasserstoff giebt eine feurig grüne Lösung und dann Biliverdinflocken unter fast völliger Entfärbung. Mit einigen Tropfen Salpetersäure gemischt und über Schwefelsäure geschichtet, erhält man den Rest der Gallenfarbstoffprobe besonders schön. Ammoniak und Chlorcalcium geben einen dunkelindigblauen, langsam sich bildenden Niederschlag. — Das Endproduct der Oxydation, *Choletelin,* hat in alkoholischer oder Chloroformlösung eine hellbraune Farbe mit einem Stich ins Rothe; in concentrirter alkalischer Lösung ist es kastanienbraun. Am Besten stellt man es dar durch Oxydation des in Alkohol suspendirten Cholepyrrhins mittelst salpetriger

Gallenfarbstoffe. Säure. Gießt man die alkoholische Lösung alsdann in Wasser, so scheidet sich fast aller Farbstoff in eisenoxydfarbigen Flocken ab, die manchmal bald dichter werden, und sich gut abfiltriren und waschen lassen. Trocken bilden sie ein braunes Pulver. Mittelst keines Lösungsmittels kann man das Choletelin krystallinisch darstellen. Verdünnte ätzende und kohlens. Alkalien lösen es mit brauner Farbe sehr leicht auf, eben so Ammoniak; Säuren fällen es daraus in Flocken. Chloroform und Alkohol lösen es, eben so Aether. Die alkoholische Lösung wird von Wasser gefällt, von salpeters. Silber erst nach Zusatz von Ammoniak. Schwefelwasserstoff giebt keine sichtliche Einwirkung, auch nicht Zink und Salzsäure. Nach der Menge des zur Bildung des Choletelins verbrauchten Broms hatte das Cholepyrrhin 3 Atome Sauerstoff aufgenommen; die Analyse ergab Zahlen, die zur Formel $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (= Cholepyrrhin — C + 3 O) stimmten. Maly glaubt deshalb, da keine Bildung von Kohlensäure oder Ameisensäure stattgefunden haben könne, die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_6$ vorschlagen zu dürfen. — Löst man Choletelin in wenig verdünntem wässerigem Ammoniak, so fällt salpeters. Silber, unter fast vollständiger Entfärbung des Filtrats, braune eisenoxydfarbige Flocken; der Silbergehalt der mittleren von drei fractionirten Fällungen stimmte zur zweibasischen Silberverbindung $C_{16}H_{16}Ag_2N_2O_6$. — Das Choletelin scheint von concentrirter Salpetersäure nicht wesentlich angegriffen zu werden, namentlich bildet sich keine Pikrinsäure. Bei trockener Destillation mit Natronkalk wurde etwas theeriges Destillat erhalten, in dem sich weder Anilin noch Carbolsäure nachweisen ließen.

Ohrenschmalz. J. E. Petrequin (1) giebt folgende Zusammensetzung des *Ohrenschmalzes* nach Seinen und E. Chevalier's Versuchen:

(1) Compt. rend. LXVIII, 940.

Ohrenschmalz.

		Bei Greisen
Wasser	0,100	0,115
Fett in Aether löslich	0,260	0,305
Kaliseife, löslich in Weingeist	0,380	0,170
„ löslich in Wasser	0,140	0,240
Unlösliche org. Substanz	0,120	0,170
	1,000	1,000.

Die in Wasser lösliche Kaliseife ist in Weingeist unlöslich. Aufser den angegebenen Körpern sind darin Spuren von Kalk und Natron enthalten.

Nach einer weiteren Mittheilung von Petrequin enthält das Ohrenschmalz des Hundes (1) Kalk, und beim Pferde Magnesia statt des Kali's.

(1) Compt. rend. LXIX, 987.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

A. Emmerling (1) hat auf Bunsen's Veranlassung ausgedehnte Untersuchungen angestellt, um die Fehler zu ermitteln, welche bei Analysen durch die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefäfse entstehen. Bei Versuchen mit Glaskolben von 600 bis 700 CC. Capacität und Anwendung von circa 400 CC. der betreffenden Lösung (unter Erneuerung des verdampfenden Wassers) zeigte sich, dafs der Gewichtsverlust, den ein Glasgefäfs erleidet, abhängig ist : 1) von der Zeit des Kochens; 2) von der Gröfse der benetzten Oberfläche; 3) von dem Zustande dieser Oberfläche, der sich mit dem Gebrauche etwas ändert; 4) von der Zusammensetzung des Glases; 5) von der Natur und dem Concentrationsgrade der Lösung. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist ohne allen Einflufs. Kolben aus der Glashütte von Stender bei Gr.-Rhüden in Hannover von folgender Zusammensetzung :

(1) Ann. Chem. Pharm. CL, 257; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 434; Zeitschr. Chem. 1869, 534; Dingl. pol. J. CXCIV, 251; Chem. News XX, 47.

SiO_2	73,79
Al_2O_3	0,58
Fe_2O_3	0,68
MnO	0,32
CaO	8,61
MgO	0,12
NaO	13,94
KO	0,60
	98,64

ergaben z. B. beim Kochen mit destillirtem Wasser während der ersten Stunde eine Gewichtsabnahme von 0,0039 Grm., während der zweiten von 0,0027 Grm., während der dritten bis dreifsigsten Werthe zwischen 0,0025 und 0,0015 Grm., im Mittel pro Stunde 0,0021 Grm. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure von 11 pC. löste sich nur in der ersten Stunde eine erhebliche Menge, 0,0042 Grm. in einem, 0,0053 Grm. in einem zweiten Versuch, während die weitere Gewichtsabnahme pro Stunde nur 0,0009 bis 0,0000 Grm. betrug. Auch bei Ammoniakflüssigkeit von 9 pC. zeigte sich der Verlust in den ersten Stunden gröfser, dann aber proportional der Zeit = 0,0033 bis 0,0029 Grm. pro Stunde. Die angreifende Wirkung von Salmiaklösung vermindert sich in dem Grade, wie diese beim Kochen sauer wird. Die Einwirkung von Salzsäure verschiedener Concentrationen erreicht bei einem Gehalt von 0,2 bis 3 pC. ein Minimum, indem sie fast verschwindend klein wird, während sie sowohl bei gröfserer Verdünnung, als auch bei gröfserer Concentration wächst (0,00065 Grm. pro Stunde bei 0,02 pC., 0,00049 Grm. bei 22 pC.). Von Salpetersäure reichen schon 0,008 pC. hin die lösende Wirkung des Wassers aufzuheben, 0,1 pC. löste 0,0006 Grm., 1 pC. 0,0003 Grm. Schwefelsäure greift bedeutend stärker an, als Wasser, jedoch fast gleich bei verschiedener Concentration. Beobachtet wurde zwischen 0,25 und 25 pC. eine Gewichtsabnahme von circa 0,0038 Grm. pro Stunde; Oxalsäure, 1 pC., ergab 0,0002, Essigsäure 0,0001 Grm.

Allgemeines.

Da es bekannt ist, dafs alkalische Flüssigkeiten das Glas stark angreifen, wurden nur Versuche mit sehr verdünnten Lösungen angestellt. 1 pC. kohlens. Natron löste im Mittel von drei Versuchen 0,0348 Grm. pro Stunde, 0,25 pC. 0,0180 Grm.; die Wirkung verminderte sich beim Verdünnen auf 0,0019 pC. auf 0,0036 Grm. 0,25 pC. Kalihydrat verursachten eine Gewichtsabnahme von 0,0115 Grm.; 0,025 pC. von 0,0070 Grm.; 0,005 pC. von 0,0027 Grm.; 9 pC. Ammoniak von 0,0031 Grm., 2 pC. von 0,0037 Grm., einige Tropfen von 0,0039 Grm.; 1 pC. kohlens. Ammoniak von 0,0020 Grm.

Von Salzlösungen zeigten die von Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und salpeters. Kali eine etwas geringere oder ungefähr die gleiche Wirkung wie destillirtes Wasser, jedoch vorausgesetzt, dafs immer nicht mehr ganz neue Glasgefäfse zu den Versuchen verwendet wurden. Die Einwirkung der Lösungen von schwefels. Natron übertraf die des Wassers um mehr als das Doppelte, der Lösungen von phosphors. Natron die des Wassers um das Sechsfache, und auch die der Lösungen von oxals. Ammoniak zeigte sich gröfser als die des Wassers; Zusatz weniger Tropfen Salzsäure verminderte dieselbe bedeutend.

Durch Versuche mit Kolben von verschiedenem Durchmesser wurde bewiesen, dafs die Einwirkung des Wassers der benetzten Oberfläche, resp. dem Quadrat des Radius der Glaskolben proportional ist. Um irgend eines der obigen Resultate auf ein Gefäfs von beliebiger Form zu übertragen, giebt daher Emmerling zur Berechnung der stündlichen Gewichtsabnahme die Formel $a' = \frac{a \cdot o}{19000}$, in welcher a' das gesuchte Resultat, a das von Ihm gefundene, o die während des Kochens benetzte mittlere Oberfläche eines beliebigen Gefäfses in Quadratmillimetern bezeichnet. (19000 ist die bei seinen Versuchen benetzte mittlere Oberfläche in Quadratmillimetern.)

An den experimentellen Nachweis, dafs der Gewichtsverlust pro Stunde derselbe bleibt, ob 400 CC. Wasser in $1^3/_4$ Stunden oder in $5^3/_4$ Stunden verdampft werden, knüpfte Er Versuche über die Einwirkung bei niederer Temperatur. Es zeigte sich, dafs diese mit der Temperatur rasch abnimmt, dafs die obige Regelmäfsigkeit also nur beobachtet wird, so lange überhaupt noch ein Kochen stattfindet.

Die Analyse der Rückstände, welche fünf verschiedene Lösungen nach 18- bis 24stündigem Kochen beim Eindampfen lieferten, ergab :

Bei Anwendung von	Wasser	Schwefelsäure von 0,25 pC.	Ammoniak	Kohlens. Natron 1 pC.	Oxals. Ammon 1 pC.	Im Glas gefunden
Unlösl. Rückstand	—	—	8,0	—	—	—
SiO_2	68,1	69,9	65,7	74,7	73,2	73,8
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	—	—	1,1	2,8	—	1,3
CaO	11,4	9,0	8,0	8,6	11,6	8,6
NaO	20,5	21,1	17,2	13,9	15,2	13,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Wenn man berücksichtigt, dafs die verwendeten Substanzmengen nur 0,03 bis 0,2 Grm. betrugen, und dafs das Natron durch Eindampfen des letzten Filtrats bestimmt wurde, so ergiebt sich, dafs die Bestandtheile des Glases ungefähr in denselben Verhältnissen von den verschiedenen kochenden Lösungen aufgenommen werden, wie sie im Glase selbst enthalten sind.

Um zu vergleichen, wie sich verschiedene Glassorten gegen kochende Lösungen verhalten, wurden aufser den früher erwähnten Kolben noch solche von einer zweiten Sendung derselben Glashütte, mit b bezeichnet, thüringer Glas c und böhmisches d zu Versuchen benutzt. Diese Glassorten enthielten :

Allgemeines.

	b	c	d
SiO_2	72,69	74,14	79,57
Al_2O_3	0,63	1,15	0,35
Fe_2O_3	0,97	0,68	0,24
MnO	0,54	0,49	—
CaO	9,20	6,94	7,18
MgO	0,34	0,24	0,18
NaO	12,83	15,07	3,45
KO	1,77	0,60	8,04
	98,97	99,31	99,01

Kolben des ersten Glases, a, schon früher mit Salzsäure behandelt, verloren bei neuen Versuchen mit reinem Wasser pro Stunde im Mittel 0,0013 Grm., vorher mit Ammoniak behandelt 0,0016 Grm., mit Lösungen verschiedener Chloride gekocht 0,0017 Grm., Kolben von b 0,0026 Grm., solche von c 0,0024 Grm. und von d 0,0018 Grm. Von den neuen Kolben zeigt also der von böhmischem Glas den gröfsten Widerstand; längere Zeit gebrauchte Kolben werden aber weniger als neue angegriffen, da die Oberfläche des Glases durch den Gebrauch Aenderungen erleidet. Kohlens. Natron löste bei einem Gehalt von 0,1 pC. von Glas a 0,0158 Grm., von b 0,0137 Grm., von c 0,0175 Grm. und von d 0,0215 Grm. Salzsäure verhinderte die Wirkung des Wassers auf alle vier Glassorten, wenn sie in einer Menge von 0,1 bis 1 pC. vorhanden war, eben so Salpetersäure. Schwefelsäure von 1 pC. löste von Glas a 0,0002 Grm., solche von 24 pC. gar nichts, während erstere von Glas c 0,0050 Grm., letztere 0,0062 Grm. (auf die Benetzung gleich grofser Oberflächen berechnet) aufnahm. Das böhmische Glas erweist also auch hier die gröfste Widerstandsfähigkeit. Doch sind die Verschiedenheiten aller Resultate bei den drei übrigen Glasarten, trotzdem ihre Hauptbestandtheile bis um 3 pC. von einander abweichen, so gering, dafs man diese Resultate auf alle Gläser von ähnlicher Zusammensetzung wird anwenden dürfen.

Berliner Porcellanschalen von circa 200 CC. Capacität wurden bei dreistündigem Kochen mit reinem Wasser,

Allgemeines.

Königswasser, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 32 pC. nicht angegriffen. Salzsäure von 20 pC. löste pro Stunde 0,00003 Grm., Schwefelsäure von 24 pC. 0,00005 Grm., Ammoniak von 9 pC. 0,0001 Grm., kohlens. Natron von 6 pC. 0,0038 Grm., Kalilauge von 1 pC. 0,0061 Grm. Hieraus geht hervor, dafs das Porcellan in allen Fällen weniger als das Glas angegriffen wird, weshalb dasselbe bei Analysen überall, wo es die Umstände erlauben, den Glasgefäfsen vorzuziehen ist. Für den Gebrauch des letzteren ergeben sich folgende Vorsichtsmafsregeln : Vermeidung aller, auch noch so verdünnter alkalischer Lösungen, also Ansäuern vor dem Verdampfen, wo es irgend möglich ist; Vermeidung ganz neuer Gefäfse, und Abkürzung der Kochzeit, resp. Verminderung der einzudampfenden Waschwasser, wozu die Methode des Filtrirens und Auswaschens der Niederschläge von Bunsen (1) so vortreffliche Mittel zur Hand giebt. Eine einfache Berechnung zeigt, dafs bei einer mit 1 Grm. Substanz angestellten Analyse durch fünfstündiges Auswaschen eines Niederschlages mit in einer Spritzflasche kochendem Wasser ein bis zu 0,7 pC. gehender Fehler allein durch aus dem Glase zugeführte Kieselsäure entstehen kann.

Volumetrische Analyse.

W. J. Russell (2) wies darauf hin, dafs sich manche quantitativen Bestimmungen bequem und genau durch Messung des bei gewissen Reactionen entwickelten Gasvolumens ausführen lassen. Die Analyse von Hyperoxyden, übermangans. und zweifach-chroms. Kali führt Er durch Anwendung von oxals. Natron und Schwefelsäure auf Kohlensäuremessungen zurück, während Er die Untersuchung verschiedener Metalle auf ihre Reinheit durch Bestimmung des bei der Lösung in verdünnten Säuren entwickelten Wasserstoffvolumens vornimmt. Art der Messung und Apparat hat Derselbe schon früher beschrieben (3).

(1) Jahresber. f. 1868, 835. — (2) Rep. Br. Assoc. XXXIX, Transact. 74; Chem. News XX, 103. — (3) Jahresber. f. 1868, 902.

Bestimmung des Gasgehaltes in Wasser.

E. Frankland und H. Mc Leod (1) geben die Vorsichtsmafsregeln an, welche Sie beim Aufsammeln von Wasser anwenden, das für die Analyse der darin enthaltenen Gase bestimmt ist. Sie führen in jede Sammelflasche ein U-Rohr ein, in dessen einem geschlossenen Schenkel sich eine Luftblase befindet, während der andere offene, so wie die Biegung mit Quecksilber gefüllt sind. Dadurch wird es ermöglicht, in den Flaschen nach vollständiger Füllung mit Wasser durch Einsetzen des Glasstopfens einen solchen Druck hervorzubringen, dafs keine Gase aus dem Wasser austreten können. Zur Vermeidung der Diffusion dienen auf die Flaschenhälse aufgeschliffene Kappen, welche Quecksilber enthalten.

Wasseranalyse.

H. Trommsdorff (2) hob die Nothwendigkeit fortgesetzter vergleichender Wasseruntersuchungen für die Begründung eines Urtheils über den Werth eines Wassers in gesundheitlicher Beziehung hervor (3). Er suchte deshalb das zur raschen Erlangung vergleichbarer Resultate dienende Verfahren von Boutron und Boudet, welches in Frankreich zu den officiell angeordneten hydrotimetrischen Studien benutzt wird (4), weiter auszubilden. Die hierfür erforderlichen Apparate sind cylindrische Stöpselflaschen von 60 bis 80 CC. Inhalt, mit Marken für 10, 20, 30 und 40 CC. und eine kleine eigenthümlich graduirte Burette, in welcher je 23 Theilstriche den Raum von 2,4 CC. einnehmen. Zu den Härtebestimmungen dient eine alkoholische Lösung von reiner Kaliseife, von welcher dreiundzwanzig Burettentheile auf 40 CC. einer Chlorcalciumlösung eingestellt sind, welche 0,25 Grm. reinen geschmolzenen Salzes im Liter enthält. Bezüglich der Herstellung dieser Lösungen so wie der Ausführung der

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, 55; Chem. News XX, 100. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 330; J. pr. Chem. CVIII, 373; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 69. — (3) Siehe auch H. Trommsdorff, die Statistik des Wassers und der Gewässer. Erfurt 1869. — (4) Jahresber. f. 1855, 771.

Versuche müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Durch Titrirungen von je 40 CC. = $^{1}/_{25}$ Liter des frischen und des gekochten Wassers vor und nach Ausfällung des Kalkes durch oxals. Ammoniak wird der Gehalt an Kohlensäure, Kalk und Magnesia ermittelt. Härtebestimmungen nach Beseitigung der Schwefelsäure durch salpeters. Baryt und des Chlors durch salpeters. Silber in gekochtem Wasser ausgeführt ergeben als Differenzen die der Schwefelsäure und dem Chlor entsprechenden Werthe (natürlich mit Berücksichtigung der Anzahl Cubikcentimeter Seifenlösung, welche für die zugesetzten Quantitäten der Reagentien erforderlich sind). Aus dem Ueberschufs an Säure, welcher nach Abzug der von Kalk und Magnesia verlangten Menge bleibt, läfst sich der Gehalt an Natron berechnen.

Wasseranalyse.

Die Bestimmung der organischen Stoffe nimmt Trommsdorff nach einer Modification des Verfahrens von F. Schulze (1) vor. Als Probeflüssigkeit dient eine Lösung von übermangans. Kali, welche durch ein gleiches Volumen $^{1}/_{100}$ Normaloxalsäure zersetzt wird. 100 CC. des zu untersuchenden Wassers werden mit $^{1}/_{2}$ CC. einer Lösung von 1 Th. aus Natriummetall bereiteten frisch geschmolzenen Aetznatrons in 2 Th. Wasser und 10 CC. übermangans. Kali zum Kochen erhitzt, etwas abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert, 10 CC. der Oxalsäurelösung zugegeben und nun mit übermangans. Kali bis zur schwachen Röthung titrirt.

Der Ammoniakgehalt wird auf colorimetrische Weise und nach einer Abänderung der Methode von Frankland und Armstrong (2) (Fällung der Erden durch eine Mischung von Soda- und Aetznatronlösung) mit Nefsler's Reagens festgestellt. Zum Vergleich dient eine Salmiaklösung, welche im Liter 0,01 Grm. NH_3 enthält. Auch die salpetrige Säure wird colorimetrisch bestimmt.

(1) Jahresber. f. 1868, 965. — (2) Jahresber. f. 1868, 844.

Wasser-analyse. Nach einer Vorschrift von Richter in Köln werden 5 Grm. Stärkemehl und 20 Grm. Chlorzink mit 100 Grm. Wasser gekocht und nach Zusatz von 2 Grm. trockenem Jodzink zu einem Liter verdünnt. Mit dieser Lösung wird in dem durch Schwefelsäure angesäuerten Wasser die Jodstärkereaction hervorgerufen. Die Vergleichsflüssigkeit wird durch Lösen von geschmolzenem salpetrigs. Kali in Wasser erhalten und nach dem Titriren mit der oben erwähnten Lösung von übermangans. Kali so weit verdünnt, dafs 1 Liter 0,1 Grm. salpetriger Säure repräsentirt. Von dem zur Bestimmung der organischen Substanz gebrauchten Volumen von übermangans. Kali ist das der gefundenen salpetrigen Säure entsprechende in Abzug zu bringen und dann erst die zur Zerstörung der ersteren erforderliche Gewichtsmenge Sauerstoff zu berechnen. Eine Correction wegen der Zersetzung von Uebermangansäure durch Ammoniak scheint nach Versuchen in den meisten Fällen überflüssig zu sein.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wendet Trommsdorff die Methode von Marx (1) an, findet es aber nothwendig, zur Feststellung des Titers der Indigolösung Proben mit Wasser von verschiedenem Salpetergehalt zu machen, da die den Endpunkt der Reaction bezeichnende Farbe bei Anwesenheit gröfserer Mengen verschiedene Töne zeigt.

In Bezug auf die zahlreichen Beleganalysen und die bei der Untersuchung von Wasser aus dem Geraflufs und verschiedenen Erfurter Brunnen erhaltenen Resultate sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

E. Reichardt (2) wurde durch den hohen Gehalt an Salpetersäure, welchen O. Reich (3) in manchen Ber-

(1) Jahresber. f. 1868, 845. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 118. — (3) Die Salpetersäure im Brunnenwasser und ihr Verhältnifs zur Cholera. Berlin 1869.

liner und Leipziger Wasserproben gefunden hat, zu einer Untersuchung verschiedener Brunnenwasser aus Leipzig veranlafst. Er glaubt, dafs die angewandte Methode, Kochen des Wassers mit Eisenoxydulsalz und Titrirung mit übermangans. Kali, besonders bei Gegenwart organischer Substanz zu hoch ausfallende Resultate liefere. Deshalb läfst Er vergleichende Bestimmungen ausführen und hält nach diesen die Methoden von Schlösing (1) und Siewert (2) für die geeignetsten zur Erlangung übereinstimmender Resultate. Die Verfahrungsweisen von Marx (3) und von Pelouze (4) ergaben bei der Prüfung bedeutende Differenzen. Hinsichtlich der organischen Substanz empfiehlt Reichardt die Methode von Kubel (5), da diese erweist, welche Quantitäten der ersteren leicht oxydirbar sind und deshalb dem Sauerstoff bedürftigen thierischen Organismus nachtheilig entgegen treten.

Wasseranalyse.

H. Fleck (6) concentrirt zur Bestimmung der Salpetersäure ein Liter des zu untersuchenden Brunnenwassers durch Abdampfen auf nahezu 30 CC., entfernt den ausgeschiedenen kohlens. Kalk durch Filtriren und verdampft das Filtrat nach Zusatz von so viel schwefels. Kali, dafs letzteres das doppelte Gewicht des Abdampfungsrückstandes von einem Liter desselben Wassers beträgt. Während des Verdampfens wird das halbe Gewicht des zugefügten schwefels. Kali's an Candiszucker oder reinster Raffinade zugegeben. Nach vollständigem Eintrocknen wird geglüht und der Rückstand mit salpeters. Ammoniak wiederholt erhitzt, bis alle Kohle verbrannt ist. Dadurch werden gleichzeitig etwa erzeugte geringe Mengen von Schwefelkalium wieder oxydirt. Der Glührückstand wird mit einem

(1) Jahresber. f. 1853, 654. — (2) Jahresber. 1868, 672. — (3) Jahresber. f. 1868, 845. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958; Jahresber. f. 1858, 599. — (5) Jahresber. f. 1867, 830. — (6) J. pr. Chem. CVIII, 53; Zeitschr. Chem. 1870, 285; Zeitschr. anal. Chem. IX, 398; Chem. Centr. 1870, 85.

Wasseranalyse.

bestimmten Volumen Normalsalpetersäure übergossen (so dafs diese im Ueberschufs vorhanden), einige Minuten auf 50° erwärmt und mit Normalnatronlauge titrirt. Die durch letztere nicht angezeigte Säure entspricht der im Brunnenwasser vorhandenen Salpetersäure. Nach Besprechung der möglicherweise bei diesem Verfahren eintretenden Reactionen stellt Fleck durch Versuche fest, dafs durch den angegebenen Ueberschufs von schwefels. Kali das Chlormagnesium verhindert wird, beim Glühen in Magnesia und freie Salzsäure zu zerfallen. Der Grund hierfür scheint in der Entstehung von Doppelsalzen zu liegen, wenigstens war in einem Verdampfungs- und Glührückstand von MgCl $+2(KOSO_3)$ mit Hülfe von 80procentigem Alkohol sowohl Chlormagnesium, wie auch Chlorkalium nachzuweisen.

W. R. Sidney (1) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Abdampfung aller Wasser, welche viel Chlormagnesium und wenig kohlens. Salze enthalten, jedenfalls kohlens. Natron zugefügt werden mufs, wenn die Bestimmung der salpeters. und salpetrigs. Verbindungen beabsichtigt wird.

Robinet (2) ist durch Seine schon im September 1861 begonnenen Trinkwasseranalysen, welche Ihm zur Zusammenstellung eines hydrographischen Wörterbuchs von Frankreich dienen sollen, zur Ueberzeugung gelangt, dafs für manches Wasser die hydrotimetrische Untersuchung (mit Seifenlösung) nicht ausreicht, sondern durch die Analyse des Abdampfungsrückstandes ersetzt werden mufs. Da nun fast alles Quellwasser und vor allem das der Flüsse einem mehr oder minder grofsen Wechsel in dem Gehalt an Mineralbestandtheilen unterworfen ist, so suchte Er zur häufigen Wiederholung der Analysen geeignete, rasch ausführbare, aber doch hinreichend genaue Methoden ausfindig

(1) Chem. News XVIII, 194; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 497. — (2) J. pharm. [4] IX, 110 u. 201.

Wasseranalyse.

zu machen. Er verzichtet auf die Messung des im Wasser enthaltenen Stickstoffs und Sauerstoffs, da Er glaubt nachgewiesen zu haben, dafs deren Mengen nur von der Temperatur des Wassers abhängig sind (1), und da ferner die Nachweisung des Vorhandenseins von so grofsen Quantitäten organischer Substanz, dafs durch diese ein Wasser seines Sauerstoffs beraubt werden kann, genügen mufs, den Gebrauch desselben zum Trinken zu untersagen. Für die Kohlensäurebestimmungen genügt Ihm das Verfahren von Boutron und Boudet (2), eben so für die Schätzung der organischen Substanzen. Für die der übrigen Bestandtheile beschreibt Er ein neues Verfahren, dessen Princip die Trennung der verschiedenen im Wasser enthaltenen Salze mit Hülfe von Lösungsmitteln und Operationen, welche die Natur derselben möglichst wenig ändern, ist. Freilich kann nicht behauptet werden, dafs die Salze von der Abdampfung in demselben Zustande in Wasser existirten, aber die so erhaltenen Resultate sind reel, während alle übrigen Zusammenstellungen und Berechnungen auf Hypothesen beruhen.

1000 Grm. Wasser werden über einer kleinen Flamme in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Derselbe wird zuerst mit einer Mischung aus gleichen Theilen reinen Aethers und Alkohols von 98pC. übergossen, mit einem Glaspistill zerrieben und auf ein bis zwei Stunden unter eine Glasglocke gestellt. Dann wird decantirt, ein- bis zweimal ausgewaschen und das Ungelöste getrocknet und gewogen. Dieses wird mit Alkohol von 98 pC. behandelt, wieder gewogen, dann Alkohol von 40 pC. und darauf kaltes Wasser in ganz kleiner Menge angewendet. Nun wird mit wenig Salzsäure abgedampft und so stark erhitzt, dafs sich das gebildete Eisenchlorid zersetzt, dann mit Alkohol von 60 pC. ausgezogen.

(1) Jahresber. f. 1864, 886. — (2) Jahresber. f. 1855, 771.

Wasseranalyse. Der gewogene Rückstand ist mit kochendem Wasser vom schwefels. Kalk vollständig zu befreien und nach dem Glühen und Wiegen des Ungelösten mit Salzsäure zu behandeln, bis nur Kieselsäure zurückbleibt.

Das in Aether-Alkohol Gelöste besteht aus zerfliefslichen Salzen, aus den Chlorüren und Nitraten von Calcium und Magnesium. Genaue Bestimmungen derselben verlangen die Anwendung der gewöhnlichen analytischen Methoden, doch ist meistens die erhaltene Substanzmenge so klein, dafs qualitative Reactionen zur Schätzung der vier Bestandtheile genügen. Die mit Alkohol von 98 pC. dargestellte Lösung enthält die Chloride der Alkalien, sie wird zur Trockne verdampft und mit Platinchlorid auf Kali geprüft. Alkohol von 40 pC. löst schwefels. Magnesia und salpeters. Kali, beide werden an ihrer Krystallform erkannt und, wenn letzteres vorhanden, ihrer Menge nach aus einer Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure berechnet. Kleine Mengen kalten Wassers nehmen die schwefels. Alkalien auf, welche leicht zu unterscheiden sind. Diese werden fast ausschliefslich in Brunnenwassern gefunden, welche durch Infiltrationen verunreinigt sind. Kohlens. Alkalien ertheilen dem Verdampfungsrückstand ein eigenthümliches Aussehen, ihre Ueberführung in krystallisirte Nitrate genügt zur Erkennung. Aufser in Wasser, welches aus feldspathreichen Gesteinen herrührt, findet man für gewöhnlich in diesem Auszuge nur Spuren von Gyps. Durch die erste Behandlung mit Salzsäure werden die Erdcarbonate in Lösung gebracht. Man dampft unter Schwefelsäurezusatz zur Trockne, glüht gelinde, zieht die schwefels. Magnesia mit wenig heifsem Wasser aus und wägt sie in krystallisirtem Zustand. Kochendes Wasser fand von löslichen Substanzen nur schwefels. Kalk vor, es bleibt also nur noch übrig, in dem zweiten Salzsäureauszug das Eisen und den phosphors. Kalk zu erkennen.

Das Gesammtgewicht der so gefundenen einzelnen Bestandtheile, welche alle für sich allein, wie sie das Wasser

lieferte, dem Chemiker vor Augen geführt werden, mufs mit dem ursprünglichen Gewicht des ganzen Abdampfrückstandes übereinstimmen, da alle Ermittelungen von den Gewichtsdifferenzen der verschiedenen Rückstände ausgehen.

Wasseranalyse.

F. Mohr (1) bringt für die Analyse alkalischer Mineralwasser das Ansäuern derselben mit reiner Ameisensäure vor dem Abdampfen in Vorschlag. Er vermeidet dadurch, dafs sich kohlens. Erden fest an die Abdampfschalen ansetzen, erhält durch Ausziehen des Rückstandes mit Wasser die ganze Kieselsäure, welche sich sonst durch eine Reihe von Niederschlägen durchzieht, auf einem Filter, und stellt durch Eindampfen des Filtrates und gelindes Glühen die ursprünglich im Wasser vorhandenen Salze wieder her. Das in durch kochendes Wasser herzustellender Lösung der Alkalisalze vorhandene kohlens. Salz wird entweder durch Titrirung mit Salpetersäure und Cochenilletinctur oder durch Fällung mit neutralem essigs. Kalk ermittelt.

Salinische Mineralwasser werden stark eingedampft, von den ausgeschiedenen Erdcarbonaten abfiltrirt, und das concentrirte Filtrat mit der Schaffgotsch'schen (2) Mischung von Ammoniak und kohlens. Ammoniak gefällt. In Lösung bleiben nur die Salze der Alkalien, welche zusammen gewogen und dann auf einen Gehalt an Schwefelsäure untersucht werden. Eine Kalibestimmung ist in einer besonderen Menge des Wassers vorzunehmen.

Aschenanalyse.

R. Bunsen (3) hat die Analyse der Pflanzenaschen dadurch der Mineralwasseranalyse ähnlich gemacht, dafs Er durch Zuführung von Kohlensäure ein Gemenge neutraler Salze herstellt und den in Wasser löslichen Theil

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 809; Zeitschr. Chem. 1870, 276; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 818; Chem. Centr. 1870, 132. — (2) Jahresber. f. 1858, 606. — (3) Annalen der Oenologie, Heidelberg 1869, I, 1; Zeitschr. anal. Chem. IX, 283.

Aschenanalyse. getrennt vom unlöslichen untersucht. Es wird so die Möglichkeit erzielt, die gefundenen Resultate durch Berechnung zu controliren, da bei richtiger Analyse die Summe der Basen der Summe der Säuren äquivalent sein mufs. Die sonst übliche Berechnung auf angewandte Substanz mufs bei der Unmöglichkeit einer genauen Bestimmung von Wasser und Kohle bei Anwesenheit von caustischen Verbindungen für unzulässig erklärt werden.

Der in Bunsen's Laboratorium übliche Gang der Analyse ist schon früher von E. Meyer (1) bei einer anderen Gelegenheit beschrieben worden. Nur verlangt das Vorkommen von Mangan, dafs die Behandlung des in Wasser unlöslichen Theils mit einer Salpetersäure geschieht, welche vorher mit salpetriger Säure gesättigt wurde.

Aufschliefsung vermittelst Natriums oder Kaliums. Schönn (2) schlägt vor, die in Wasser oder einfachen Säuren unauflöslichen Substanzen für qualitative Analysen durch Glühen mit Natrium oder Kalium aufzuschliefsen. Er benutzt hierfür dünnwandige cylindrische Stahltiegel von etwa $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser und Höhe. Nach dem Erhitzen der pulverisirten *trockenen* Substanz mit dem Metall bringt Er tropfenweise Wasser in den Tiegel, filtrirt und wascht den Rückstand völlig mit Wasser aus. Die Lösung ist auf Schwefel, Cyan, Chlor, Chrom-, Kiesel-, Molybdän- und Wolframsäure und auf Thonerde zu prüfen. Für die Nachweisung von Natrium mufs man Kalium und umgekehrt anwenden. Das entstandene Silicium bleibt nur theilweise auf dem Filter zurück, die in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Kieselsäure genügt für die Auffindung. Bei Kohlensäure enthaltenden Substanzen wird Kohle abgeschieden. War Natrium im Ueberschufs vorhanden, so ist alles Chrom zu Metall reducirt. Deshalb wird auf Chrom und Eisen eine besondere Probe mit

(1) Jahresber. f. 1859, 731. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 380; Zeitschr. Chem. 1870, 279; Chem. Centr. 1870, 529.

Aufschliefsung vermittelst Natriums oder Kaliums.

wenig Natrium in einem Glasröhrchen angestellt, bei welcher aufser löslichen Oxyden chroms. Natron entsteht. Schwefels. Verbindungen werden nicht zu Schwefelmetallen reducirt, da das Natrium selbst Schwefelbaryum und Schwefelcalcium den Schwefel entzieht. Fluorcalcium wird nicht aufgeschlossen; Quecksilbersalze lassen Natriumamalgam zurück.

Aus titans. Verbindungen wird ein in Wasser unlöslicher Rückstand gewonnen, welcher sich in Salzsäure (besonders leicht beim Kochen) mit dunkler Rosafärbung löst. Schönn leitet dieselbe von der reducirenden Wirkung des anwesenden metallischen Eisens ab. Durch Kochen der verdünnten Lösung oder Zusatz von schwefligs. Natron läfst sich die Titansäure ausfällen. Vollständig und leicht geschieht diefs mit Hülfe von essigs. Natron, alle Titansäure wird mit dem Eisenoxyd (nach vorheriger Oxydation desselben und Neutralisation seiner Lösung) abgeschieden.

Bei Anwesenheit von Molybdänsäure enthaltenden Stoffen ist das alkalische Filtrat farblos; Zusatz von Salzsäure bewirkt einen Niederschlag, der sich im Ueberschufs mit grüner Farbe löst. Molybdänglanz färbt das alkalische Filtrat braun, doch tritt bald durch Oxydation die grüne Farbe auf. Die salzs. Lösung des Rückstandes ist in beiden Fällen zuerst bräunlich oder grünlich, wird aber durch ein Filter blau gefärbt. Die Molybdänsäure läfst sich nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Chlorbaryum fällen. Salzs. Lösungen kann man nach dem Neutralisiren mit Soda durch essigs. Natron in der Siedehitze niederschlagen.

In dem alkalischen Filtrat Wolframsäure enthaltender Verbindungen erzeugt jeder Tropfen Salzsäure einen weifsen oder schwach fleischfarbenen Niederschlag, der sich beim Schütteln klar löst, bis ein Säureüberschufs vorhanden. Dann scheidet sich citronengelbe Wolframsäure aus, welche unter Zusatz von Chlorammoniumlösung ausgewaschen werden kann (nach dem Entfernen der Säure wird ohne diesen das Filtrat milchig). Ammoniak löst die Wolframsäure fast augen-

blicklich, die Fällung durch Salzsäure ist weifs und wird mit der Zeit gelb. Das salzs. Filtrat ist Anfangs gelb (von Eisen), dann kommen blaue Tropfen, aus welchen sich nach mehreren Stunden Wolframsäure als gelbliches Pulver abscheidet.

Oxydationen durch Salpetersäure und chlors. Kali.

F. H. Storer (1) hat schon früher gefunden, dafs eine Mischung gewöhnlicher Salpetersäure mit chlors. Kali die des letzteren mit Salz- oder Schwefelsäure bei der Oxydation des Chromoxyds bei weitem übertrifft (2). Seitdem hat Er sich überzeugt, dafs dieselbe in weitaus den meisten Fällen allen übrigen Oxydationsmitteln vorzuziehen ist. Als Beleg hierfür stellt Er eine Reihe von Seinen Schülern ausgeführter Versuche zusammen.

A. H. Pearson (3) oxydirte auf diese Weise den Schwefel in Sulfocyankalium, vulkanisirtem Caoutchouc, Anthracit, bituminöser Kohle und Schwefelkies. Frisch destillirter Schwefel löst sich sehr rasch, während lange der Luft ausgesetzter doppelt so viel Zeit gebraucht. Organische Substanz wird so vollständig und leicht zerstört, dafs Er glaubt Kohlenstoffbestimmungen durch Einleiten der gebildeten Kohlensäure in Barytwasser ausführen zu können.

Er wascht den durch Fällung mit Chlorbaryum erzeugten Schwefelsäureniederschlag mit einer verdünnten Lösung von essigs. Ammoniak aus, um mitgefällten salpeters. Baryt zu entfernen. In eisenhaltigen Lösungen wird durch Weinsäure verhindert, dafs sich Eisen dem Niederschlage beimengt.

F. P. Pearson (4) löste kupferhaltige Schwefelkiese (jedesmal 5 Grm.) mit Hülfe von Salpetersäure unter allmäligem Zusatz von chlors. Kali und zerstörte den Rest der beim Abdampfen zurückbleibenden Salpetersäure durch

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 190; Zeitschr. anal. Chem. IX, 71. — (2) Jahresber. f. 1859, 679. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 661; Zeitschr. anal. Chem. IX, 82, 271; Bull. soc. chim. [2] XIII, 334. — (4) Zeitschr. anal. Chem. IX, 101.

Zusatz von Eisenvitriol. Das Kupfer wurde durch Fällung mit Eisenblech abgeschieden.

Oxydationen durch Salpetersäure und chlors. Kali.

E. W. Bowditch (1) fand, dafs bei der Oxydation von Zinnober keineswegs, wie es bei der Verwendung von Salzsäure regelmäfsig geschieht, Schwefel abgeschieden wird.

A. H. Pearson (2) führte sowohl blofs getrocknetes wie auch geglühtes Chromoxyd mit Leichtigkeit in Chromsäure über. Die Menge derselben wurde durch Fällung mit Chlorbaryum in essigs. Lösung und Waschen des erhaltenen Niederschlags mit essigs. Ammoniak ermittelt. (R. H. Richards stellte durch Versuche fest, dafs das Auswaschen des chroms. Baryts mit reinem Wasser weder genügt, mitgefälltes Chlorbaryum zu entfernen, noch vor Verlust schützt, da der Niederschlag darin keineswegs ganz unlöslich ist.) Die Resultate waren sehr befriedigend, selbst Zusatz von salpeters. Magnesia oder Thonerde beeinträchtigte die Genauigkeit nicht.

Chromeisenstein löste sich nicht vollständig, doch zeigte sich der Rückstand bei der Prüfung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter völlig frei von Chrom.

Arsen und arsenige Säure lassen sich mit Leichtigkeit in Arsensäure überführen.

Alle Oxydationen werden in Porcellanschalen auf dem Wasserbade vorgenommen und Verluste durch Verspritzen dadurch verhütet, dafs man Glastrichter (mit abwärts gebogener Röhre), deren Durchmesser etwas kleiner als derjenige der Schalen ist, in letztere hineinstellt.

Reagens auf freie Säure.

E. Smith (3) stellt die Prüfung auf freie Säuren irgend welcher Art mit einer gesättigten Lösung von Chlor-

(1) Zeitschr. anal. Chem. IX, 83. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 661; Zeitschr. anal. Chem. IX, 108; J. pharm. [4] XI, 188; Bull. soc. chim. [2] XIII, 336. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXX, 313; N. Rep. Pharm. XVIII, 500; Dingl. pol. J. CXCI, 421; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 208.

silber in Ammoniak an. Schon die Kohlensäure im gewöhnlichen Brunnenwasser schlägt durch theilweise Neutralisation des Ammoniaks Chlorsilber nieder.

Ermittelung des Alters von Schriftzügen.

F. Carré (1) benutzt verdünnte Salzsäure zur annähernden Ermittelung des Alters von mit eisenhaltiger Tinte hergestellten Schriftstücken. Wird das beschriebene Papier mit Wasser benetzt, welches ein Zwölftel seines Volumens an gewöhnlicher Salzsäure enthält, so lassen sich von 8 bis 10 Jahr alter Schrift in der Copirpresse Abdrücke herstellen. Bei gröſserem Alter wird der Abdruck unleserlich, ein Document von 1787 ergab kaum wahrnehmbare Spuren. Beim Waschen mit obiger Säure verschwindet jüngere Schrift nach einigen Stunden vollständig; eine 30 Jahr alte Schrift blieb noch leserlich nach 14tägiger Eintauchung, da sich mit der Zeit beim Vergilben eine in Säuren unlösliche Eisenverbindung bildet. Damit das Papier nicht angegriffen wird, neutralisirt man nach dem Versuch die Säure mit Ammoniak.

A. J. Balard (2) bestätigt Carré's Angaben in Bezug auf gewöhnliche Tinte, macht aber darauf aufmerksam, daſs gröſserer oder geringerer Eisengehalt derselben, Art der übrigen Bestandtheile, Porosität des Papiers, Einwirkung von Feuchtigkeit und Trockenheit erhebliche Verschiedenheiten im Verhalten der Schriftzüge bedingen müssen. Eben so kann besondere Behandlung der letzteren oder Verwendung eigenthümlicher Tinten veranlassen, daſs die Zeichen des Alters rasch eintreten. Tinten, welche Campecheholzextract enthalten, werden roth, mit Galläpfeln hergestellte braun. Versuche ergaben ferner, daſs

(1) Compt. rend. LXVIII, 1218; LXIX, 419, 569; Instit. 1869, 161; Zeitschr. Chem. 1869, 448; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 827; Dingl. pol. J. CXCIII, 260; Zeitschr. anal. Chem. IX, 282; Chem. News XIX, 274. — (2) Compt. rend. LXIX, 25, 238, 874; Chem. News XX, 32.

nachgewiesenermafsen über 200 Jahr alte Schrift durch Salzsäure manchmal völlig ausgelöscht wird.

Ermittelung des Alters von Schriftzügen.

H. Gaultier de Claubry (1) weist darauf hin, dafs das von Carré beschriebene Verfahren längst bekannt und seine Anwendbarkeit unter den Verhältnissen, für welche es der Urheber desselben, J. L. Lassaigne gebrauchte, vielfach bestätigt ist. Während Lassaigne sich auf die Ermittelung zweier verschiedener Tinten auf demselben Papier, also eine directe Vergleichung beschränkte, ermangeln aber für Carré's Altersbestimmungen alle sicheren Anhaltspunkte wegen der fehlenden Kenntnifs von der Art der verwendeten Tinte.

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen.

Sauerstoffbestimmung.

P. Hart (2) modicifirt zur raschen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen für technische Zwecke, z. B. bei Untersuchung der Luft in Schwefelsäurekammern, die Berthollet'sche Methode (3). Er bringt in eine 16 Zoll lange, $^1/_2$ Zoll weite Absorptionsröhre etwas Phosphor und breitet diesen nach dem Schmelzen zu einem dünnen Ueberzug über die innere Glaswand aus. Nach der Abkühlung füllt Er die Röhre mit Wasser, mifst in einer mit Theilung versehenen Mefsröhre eine Portion des zu untersuchenden Gases, nachdem diese durch 5 Minuten langes Verweilen im Wasser der Wanne dessen Temperatur angenommen hat, ab, und führt dasselbe mit Hülfe eines übergeschobenen Caoutchoucschlauches in die Absorptionsröhre über. Er läfst die Einwirkung des Phosphors eine halbe Stunde andauern und bringt dann das Gas zur Bestimmung des übrig gebliebenen Volumens in die Mefsröhre zurück.

(1) Compt. rend. LXIX, 477. — (2) Chem. News XIX, 258; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 482. — (3) Essai de statique chimique, Paris 1803, I, 513, § 251.

Sauerstoffbestimmung.

Bei Seinen Versuchen über die Verbrennung von Steinkohlen (1) wandte A. Scheurer-Kestner (2) zur Ermittelung des Sauerstoffgehalts der Verbrennungsgase die Priestley'sche Methode an (Messung der durch Stickstoffoxydzusatz eintretenden Volumverminderung). Das mit Kupfer und Salpetersäure entwickelte Stickoxydgas wurde in einer Meſsröhre aufgesammelt und zu den durch Kalihydrat von Kohlensäure befreiten Feuerungsgasen zugesetzt. Die Operationen und Ablesungen (in einer Wasserwanne) sind so einfach, daſs ein Werkmeister im Stande ist, sie auszuführen und den Zug der Feuerungen nach den Ergebnissen zu reguliren, und bei genauer Beobachtung eines gleichen Niveaus inner- und auſserhalb der Röhren so genau, daſs eine Controle mit pyrogalluss. Kali bei Messungen über Quecksilber höchstens Differenzen von 0,3 pC. bei einem Sauerstoffgehalt der Gase von 4,6 bis 6,7 pC. ergab.

Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd.

H. Struve (3) hat, ohne die Angaben von Schönbein und Meiſsner (4) zu kennen, Wasserstoffsuperoxyd in Schnee, Hagel und Regenwasser nachgewiesen. Nach Seiner Erfahrung wird Jodkalium von Kohlensäure zersetzt; ist nun gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd vorhanden, welches für sich allein nicht auf Jodkalium einwirkt, so tritt freies Jod unter Bildung von kohlens. Kali aus und die Bläuung der Stärke wird sowohl von diesem wie von dem durch Ozon ausgeschiedenen veranlaſst. Er hält deshalb das Bleioxyd für das sicherste Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd. Zu 100 CC. des zu prüfenden Wassers fügt Er drei Tropfen einer Lösung von Bleioxyd in Aetz-

(1) Jahresber. f. 1868, 968. — (2) Aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868 durch Civilingenieur XV, 163 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 483. — (3) Compt. rend. LXVIII, 1551; Zeitschr. Chem. 1869, 274; J. pharm. [4] X, 356; J. pr. Chem. CVII, 503; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 315; N. Rep. Pharm. XVIII, 753; Chem. Centr. 1870, 148; Bull. soc. chim. [2] XIII, 39. — (4) Jahresber. f. 1868, 180, 181.

kali, und, wenn die Flüssigkeit sich nicht trübt, noch einige Tropfen verdünnter Lösung von basisch-essigs. Blei. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Absitzen auf ein kleines Filter gebracht und mit Jodkaliumstärkelösung unter Zusatz von etwas Essigsäure auf Bleisuperoxyd geprüft. Die directe Nachweisung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkaliumstärke gelingt bei Zusatz von wenig schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak nur dann gut, wenn die Flüssigkeit ganz neutral ist, selbst Kohlensäure vermindert die Schärfe derselben. Jedoch verschwindet die durch geringe Spuren hervorgerufene blaue Färbung in kurzer Zeit.

Stickstoffbestimmung.

J. L. W. Thudichum und J. A. Wanklyn (1) benutzen bei den Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas zur Entwickelung der Kohlensäure eine Mischung von kohlens. Natron und doppelt-chroms. Kali. Beide Salze werden für sich gut getrocknet oder geschmolzen und nach dem Pulvern gemischt, jedoch mit Vermeidung eines Ueberschusses der Kaliverbindung. Kleine Mengen liefern viel Gas und zwar in völlig trockenem Zustande. Mit Hülfe der Kohlensäure läſst sich die Luft so vollständig aus den Apparaten vertreiben, daſs schlieſslich nicht über 0,01 CC. derselben mit in das Meſsgefäſs übergehen. Fast immer tritt jedoch etwas Stickoxyd auf, und es bewährt sich Frankland's (2) Vorschlag vorzüglich, dieses nach geschehener Ablesung durch einen kleinen Zusatz von Sauerstoff mit nachfolgender Absorption durch pyrogalluss. Kali zu entfernen und wieder abzulesen. Das Mittel beider Messungen giebt das wahre Volumen des Stickstoffs. Die Aufsammlung über Wasser kann wegen des darin enthaltenen Sauerstoffs Fehler herbeiführen, weshalb die Messung über Quecksilber vorzuziehen ist.

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 293; Chem. Centr. 1869, 679; Zeitschr. Chem. 1869, 701; Zeitschr. anal. Chem. IX, 270; Bull. soc. chim. [2] XIII, 338. — (2) Jahresber. f. 1868, 842.

Bestimmung von salpetriger Säure.

Chabrier (1) hat Versuche über die Titrirung der salpetrigen Säure angestellt. Indigolösung gab als Probeflüssigkeit in der Wärme bei Luftabschlufs brauchbare Resultate, wenn keine salpeters. Salze und keine organischen Substanzen zugegen waren. In Gemengen, welche nur salpetrigs. und salpeters. Verbindungen enthielten, liefsen sich mit Indigolösung bei Luftabschlufs die ersteren und darauf unter Salzsäurezusatz nach Boussingault (2) die letzteren bestimmen. Bei Luftzutritt, vorausgesetzt, dafs keine organischen Substanzen gegenwärtig waren, gab diese Methode der Titrirung beider richtige Werthe, wenn die salpetrigs. Salze weniger als $^1/_{50}$ der salpetersauren betrugen. Die Grenze wurde jedoch von den untersuchten natürlichen Gemengen derselben nicht erreicht. Die für 1 Aeq. Salpetersäure erforderliche Menge Indigolösung ist immer dreimal so grofs wie die 1 Aeq. salpetriger Säure entsprechende. Vorhandensein reducirender Substanzen verlangt, dafs zuerst in einer Portion die salpetrige Säure mit Hülfe einer titrirten Lösung von unterschwefligs. Natron (durch Entfärbung des aus Jodkalium frei gemachten Jodes) bestimmt wird. Aus einer zweiten Portion soll dann unter Zusatz eines Oxydationsmittels, welches organische Beimengungen zerstört und die salpetrige Säure völlig oxydirt, die Salpetersäure abdestillirt und titrirt werden. Die von salpetriger Säure herrührende Menge ist zu berechnen und in Abzug zu bringen.

Chabrier bestimmte mit Hülfe der zuletzt angegebenen Methode in verschiedenen Producten der algerischen Salpetersiederien den Gehalt an salpetriger Säure. Während die Salpetererde in 1 Kil. nur 0,017 bis 0,068 Grm. salpetriger Säure ergab, zeigte die an der Luft concentrirte Lauge im Liter 1,216 bis 1,805 Grm. Die Mutterlauge

(1) Compt. rend. LXVII, 1031; LXVIII, 63 u. 540; Zeitschr. Chem. 1869, 316; Chem. News XIX, 9. — (2) Jahresber. f. 1856, 734.

von der Krystallisation enthielt nur 0,060 bis 0,076 Grm., da salpetrigs. Salze durch Kochen in salpetersaure übergehen. Ein mit 0,566 Grm. Nitrit angestellter Versuch ergab, dafs nach dreistündigem Kochen nur noch 0,22 Grm. vorhanden waren.

R. Böttger (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs fast aller Kalisalpeter des Handels, selbst sogenannter gereinigter, salpetrigs. Salz enthält.

Reagenspapiere für Ammoniak.

A. Greiner (2) fand, dafs mit äufserst verdünnter Kupfervitriollösung befeuchtetes Guajakpapier durch Ammoniakgas in der Kälte blau, durch längere Einwirkung heifser Dämpfe von kohlens. Ammoniak blaugrün gefärbt wird. Ohne Beihülfe von Kupfervitriollösung entsteht eine zeisiggrüne Färbung, welche bei nachträglicher Anwendung der ersteren sofort in Blau übergeht. Diefs Verhalten ist bei Schönbein's (3) Reaction auf Blausäure zu berücksichtigen.

A. Selle sen. (4) empfiehlt als sehr empfindlich Papier, welches mit dem weingeistigen Auszug der getrockneten Blüthen einer tief dunkelblauen Hyacinthe getränkt ist. Ammoniakgas führt die blaue Farbe in ein schönes Grün über.

R. Böttger (5) hält das Alkannin für das empfindlichste Reagens auf Alkalien, insbesondere auf Ammoniak. Mit Alkannin, welches von Hirzel in Leipzig fabrikmäfsig als Extract aus der Alkannawurzel dargestellt wird, in

(1) Aus Polyt. Notizbl. 1868, 272 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 592; Zeitschr. Chem. 1869, 349; Bull. soc. chim. [2] XI, 425. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 167; Zeitschr. anal. Chem. IX, 94. — (3) Jahresber. f. 1868, 865. — (4) Aus Pharm. Centralhalle IX, 168 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 68; N. Rep. Pharm. XVIII, 181. — (5) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1867 u. 1868, 67; Dingl. pol. J. CXCII, 424; J. pr. Chem. CVII, 46; Zeitschr. Chem. 1869, 469; J. pharm. [4] XI, 505; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 449; N. Rep. Pharm. XVIII, 369; Chem. News XX, 58; Bull. soc. chim. [2] XIII, 90; Chem. Centr. 1870, 342; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 311.

alkoholischer Lösung gefärbte Papierstreifen ändern in benetztem Zustande ihre rothe Farbe durch Spuren Ammoniak in Blau um. Durch sehr verdünnte Lösung von kohlens. Natron blau gefärbt lassen sich die Papiere zur Nachweisung der geringsten Spuren freier Säure verwenden. Beim Aufbewahren in verkorkten Gläsern halten sich dieselben unbegrenzt lange Zeit ohne Veränderung.

Nachweis von Schwefel.

G. Seelhorst (1) glaubt, dafs die von W. F. Barret (2) der Anwesenheit von Schwefelspuren zugeschriebene blaue Färbung der Wasserstoffflamme, welche sich bei der Berührung derselben mit verschiedenen Substanzen zeigt, durch Ausbreitung des inneren blauen Kegels in Folge der Abkühlung entsteht, da alle und jede Körper, selbst frisch angefeilte Metallflächen sie hervorrufen.

Ueber die Barret's Angaben bestätigenden Versuche von Salet ist bereits oben (3) referirt.

Schönn (4) benutzt Seine oben angegebene Aufschliefsungsmethode mit Natrium oder Kalium auch zur Nachweisung von Schwefel. Dieses Verfahren ist schon früher von Bunsen (5) beschrieben. Für Spuren von Schwefel empfiehlt Schönn das Eintragen des gebildeten Schwefelalkali's in eine Lösung von Nitroprussidnatrium, und giebt noch an, dafs, wenn in der zu prüfenden Substanz auch Arsen vorhanden ist, beim Glühen mit dem Metall Knoblauchgeruch auftritt.

Später (6) beschreibt Derselbe ausführlich die Verwendung von Magnesiumpulver oder Natrium für die Auffindung von Schwefel in organischen Substanzen und in Flüssigkeiten.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 140; Chem. News XX, 167. — (2) Jahresber. f. 1865, 139. — (3) Dieser Jahresber. S. 181; auch Zeitschr. Chem. 1869, 223; J. pharm. [4] IX, 419; Zeitschr. anal. Chem. IX, 74. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 51, 52; Zeitschr. Chem. 1869, 664; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 168; Chem. News XIX, 179. — (5) Jahresber. f. 1866, 766. — (6) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 398.

Bestimmung des Schwefels.

J. Lefort (1) glaubt, dafs sich bei der Einwirkung von Königswasser auf Schwefel zuerst Chlorschwefel bildet, welcher durch Salpetersäure unter Regeneration von Chlor in Schwefelsäure übergeführt wird. Bei Anwendung des gewöhnlichen Königswassers findet nun der Chlorschwefel nach Seiner Ansicht nicht genug Salpetersäure zu seiner Zersetzung vor, derselbe mengt sich dem noch unveränderten Schwefel bei und verwandelt ihn in eine weiche geschmolzene chlorhaltige Masse. Er räth deshalb, auf 1 Volumen Salzsäure 3 Volumen concentrirter Salpetersäure zu nehmen, also das umgekehrte Mengenverhältnifs, wie sonst üblich, und giebt an, dafs sich hierdurch die Lösung des Schwefels sehr rasch bewerkstelligen lasse.

Mulder (2) sucht das bei der Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen bisher übliche Fällen der Schwefelsäure durch Baryt, welches das Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Niederschlags bedingt, zu umgehen. Er wägt die Substanz, welche weder sehr flüchtig sein noch unverbrennliche Bestandtheile enthalten darf, in einem Porcellanschälchen ab, setzt eine bekannte Menge salpeters. oder essigs. Bleioxyds, Salpetersäure (deren Stärke von der Art der Substanz abhängig sein mufs) und einige Krystalle von salpeters. Ammoniak zu, dampft ein, glüht und wägt. Bei diesem Verfahren wirkt Anfangs die Salpetersäure, dann das salpeters. Ammoniak und schliefslich das salpeters. Blei als Oxydationsmittel. Wenn man von der Gewichtszunahme des Gefäfses die durch Rechnung ermittelte Menge Bleioxyd in Abzug bringt, erfährt man direct die Quantität der gebildeten Schwefelsäure. Die Methode soll, auch

(1) Compt. rend. LXVIII, 98; Instit. 1869, 28; Bull. soc. chim. [2] XII, 45; J. pharm. [4] IX, 99; Zeitschr. anal. Chem. IX, 81; Chem. News XIX, 82. — (2) J. pr. Chem. CVI, 444 aus Scheik. Anteeken. I, III, 136; Zeitschr. anal. Chem. IX, 271; Bull. soc. chim. [2] XIII, 333; Chem. News XX, 47.

Bestimmung des Schwefels. bei Verbindungen, die aufser Schwefel Jod oder Brom enthalten, sehr genaue Resultate geben. Sie ist auch anwendbar auf Bleisalze und wird ferner vorgeschlagen für phosphorhaltige Kohlenstoffverbindungen. Im Allgemeinen kann sie zur Bestimmung aller Grundstoffe dienen, welche in oxydirtem Zustande mit Bleioxyd feuerbeständige Verbindungen geben.

J. Kolb (1) veröffentlicht eine Methode zur raschen Bestimmung des Schwefels in gerösteten Schwefelkiesen. Er weist zunächst darauf hin, wie wichtig seit dem Jahr 1860, in welchem der Schwefel, von dem Frankreich allein jährlich mehr als 600000 Centner verbrauchte, enorm im Preise stieg, die Verwendung der Kiese für die Schwefelsäurefabrikation wurde. Bis dahin hatten die Arbeiten, welche Desormes seit 1810, und die ausdauernden Versuche, welche Perret seit 1833 machten, wenig Beachtung gefunden. Jetzt werden aber Millionen Centner Schwefelkies verarbeitet, und die für den Ankauf desselben verwendeten Summen erreichen eine solche Höhe, dafs zur Ermittelung des Schwefelgehalts die genauesten analytischen Methoden gebraucht werden müssen, ganz abgesehen von der zu ihrer Ausführung erforderlichen Zeit. Die Oxydation mit Königswasser und Fällung der gebildeten Schwefelsäure durch Baryt, mit Anwendung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln, ist unumgängliche Nothwendigkeit geworden, da das Gebrauchen von Salzsäure und chlors. Kali nach Kolb öfter Anlafs zur Verflüchtigung von ein wenig Schwefel in Form von Chlorschwefel giebt.

Anders steht es mit der Bestimmung des Schwefels in den Röstungsrückständen, welche selbst bei Anwendung der vervollkommnetsten Oefen etwa ein Zehntel des ursprünglich vorhandenen Schwefels zurückhalten. Diese Bestimmung mufs fast täglich geschehen, um den Gang

(1) J. pharm. [4] X, 401; Zeitschr. anal. Chem. IX, 407; Compt. rend. LXVIII, 1458.

Bestimmung des Schwefels.

der Verbrennung zu verfolgen und darf deshalb eher etwas ungenau als zeitraubend sein. Pelouze (1) hat eine entsprechende Methode ausfindig gemacht: Glühen des Kieses mit einer bekannten Menge reiner Soda und chlors. Kali und Titriren des nach dem Ausziehen mit Wasser noch ungebunden vorhandenen Natrons. Dieses in weniger als einer Stunde auch von Ungeübten ausführbare Verfahren wurde Anfangs allgemein adoptirt, aber allmälig verlassen, da es sich als zu unzuverlässig erwies. Kolb fand, daſs besonders schwefelarme Rückstände sehr wechselnde Resultate gaben. Er suchte deshalb zunächst zu erfahren, ob die Bildung des schwefels. Natrons schon in der Glühhitze oder erst mit Hülfe von Wasser erfolgt. Versuche ergaben Ihm, daſs beim Erhitzen von Kies mit chlors. Kali allein in Wasser lösliche Eisensalze entstehen. Glühte Er ein Gemenge von 1 Aeq. Zweifach-Schwefeleisen und 2 Aeq. Soda mit überschüssigem chlors. Kali, so zeigte sich beim Ausziehen mit Wasser noch Entwickelung von Kohlensäure, nur ein Theil derselben ist demnach in der Hitze ausgetrieben. Wahrscheinlich wird also, da die glühende Masse schwefels. Eisen enthalten muſs, bei Rothgluth Schwefelsäure durch Zerfallen des letzteren verloren gehen. Beim Gebrauch von chlors. Kali ist man nicht Herr der Temperatur, da die Verpuffung oft einzelne Theile der Mischung zum lebhaften Glühen bringt; Mäſsigung derselben durch Zumischen von geschmolzenem Kochsalz kann aber veranlassen, daſs sich Kiestheilchen der Oxydation entziehen. Auſserdem merkt man bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd häufig, daſs freies Chlor auftritt, dem sich oft Chlorschwefel beimengt. Zuweilen läſst sich auch in der wässerigen Lösung ein wenig Schwefelnatrium nachweisen. Alle diese Erscheinungen veranlassen, daſs man durch die Titrirung einen zu geringen Schwefelgehalt findet, andere Umstände

(1) Jahresber. f. 1861, 824.

Bestimmung des Schwefels.

führen eine scheinbare Erhöhung desselben herbei. Barreswil hat schon angegeben, dafs das Arsen diese Wirkung habe, doch wird dasselbe durch die Röstung völlig verflüchtigt. In noch höherem Grade wird das Endresultat aber von der Anwesenheit von Kieselsäure beeinflufst. Diese verbindet sich mit Natron bei dunkler Rothgluth und bildet unlösliche Doppelsilicate, deren Alkaligehalt für die Titration verloren geht. Der Verlust kann einigen Versuchen zufolge je nach der angewendeten Temperatur 9 bis 15 pC. betragen.

Alle Fehlerquellen des Pelouze'schen Verfahrens lassen sich auf den Gebrauch des chlors. Kali's und die Nothwendigkeit, bei hoher Temperatur zu operiren, zurückführen. Ausgehend von der Eigenschaft des Schwefelkupfers, schon unter Rothgluth beim Erhitzen an der Luft in schwefels. Salz überzugehen und von der Verwandtschaft des Schwefels zum Kupfer, welche gröfser ist als die zum Eisen, versuchte Kolb, Schwefelkies mit Hülfe von schwarzem Kupferoxyd zu oxydiren. Ein Gemenge beider Substanzen gab sowohl schwefels. Kupfer wie auch schwefels. Eisen; die vollständige Umwandlung erfolgte bei so niedriger Temperatur, dafs weder eine Zersetzung der gebildeten Salze noch die Entstehung kiesels. Natrons zu befürchten war. Nach einer grofsen Zahl von Versuchen, welche durch die Controle von mit Hülfe von Königswasser ausgeführten Analysen als in ihren Resultaten vollkommen befriedigend erwiesen waren, giebt Kolb folgendes Verfahren. Man wiegt von dem Pulver gerösteter Kiese, welche mehr als 10 pC. Schwefel enthalten, 5 Grm., von ärmeren 10 Grm. ab und mischt innigst mit etwa 50 Grm. fein gepulvertem Kupferoxyd und 5 Grm. reiner entwässerter Soda. Dann erhitzt man über einer Gasflamme in einer Eisen-, Kupfer- oder Platinschale unter fortwährendem Umrühren; die Operation wird in einer Viertelstunde beendigt, ohne dafs die Temperatur über die beginnende Rothgluth gesteigert zu werden braucht. Man

Bestimmung des Schwefels.

zieht darauf die Masse mit heifsem Wasser aus und titrirt das Filtrat wie beim Verfahren von Pelouze.

A. Clemm (1) beschreibt eine Modification der von C. Mohr (2) angegebenen Methode zur Titrirung von Schwefelsäure. Während nach dieser die Ermittelung der überschüssig zugesetzten Chlorbaryumlösung durch Fällung dieses Ueberschusses mit kohlens. Natron oder Ammoniak, Lösen des Niederschlags in Normalsalpetersäure und Titrirung mit Normalalkali geschieht, fällt Er den Chlorbaryumüberschufs mit einer Lösung von kohlens. Natron von bekanntem Gehalt, und bestimmt auf alkalimetrischem Wege, wie viel von letzterem verbraucht ist. Das Verfahren ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Säuren, welche in neutraler Lösung Barytsalze fällen, und verlangt bei solchen Salzen, deren Basen von kohlens. Natron niedergeschlagen werden, dafs diese Fällung der Titrirung vorausgehe. Zudem ist eine genaue Neutralisirung der zu prüfenden Flüssigkeiten erforderlich. Clemm verwendet zur Ausführung der Analysen halbnormale Lösungen von Chlorbaryum (52 Grm. im Liter), kohlens. Natron (26,5 Grm. im Liter) und Schwefelsäure (20 Grm. wasserfrei gedachter im Liter). Er bringt zu der Flüssigkeit, deren Schwefelsäuregehalt bestimmt werden soll, welche sich in einem mit Marke für 200 CC. versehenen Kölbchen befindet, 10, 20 oder 30 CC. Chlorbaryumlösung, natürlich mehr, als zur Ausfällung der Schwefelsäure erforderlich ist. Dann fügt Er die gleiche Anzahl Cubikcentimeter kohlens. Natron zu, füllt bis zur Marke mit Wasser, schüttelt gut um und filtrirt. Vom Filtrat werden 100 CC. abgemessen und mit der Schwefelsäure titrirt. Der Gehalt der doppelten Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ist gleich der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäuremenge.

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 229; Bull. soc. chim. [2] XII, 337; Zeitschr. anal. Chem. IX, 122; Chem. News XIX, 287. — (2) Jahresber. f. 1854, 722.

Bestimmung des Schwefels.

Die Vortheile dieses Verfahrens sind, daſs der Niederschlag von kohlens. und schwefels. Baryt nicht auszuwaschen ist, und daſs die Titrirung nicht in einer durch letzteren getrübten Flüssigkeit ausgeführt wird. Bedenken kann die mögliche Umsetzung des gefällten schwefels. Baryts mit kohlens. Natron erregen, zu deren Vermeidung Mohr die Anwendung von kohlens. Ammoniak empfohlen hat. Viele Versuche ergaben, daſs der hieraus entspringende Fehler jedenfalls so gering ist, daſs er bei raschem Arbeiten ganz vernachlässigt werden kann. Eben so wenig wird ein Einfluſs auf das Resultat durch die Nichtberücksichtigung vom Volumen des Niederschlags ausgeübt.

In Gemeinschaft mit G. Lunge prüfte Clemm die Anwendbarkeit Seiner Methode für die in Sodafabriken vorkommenden Arbeiten. Bei der Analyse der Sodabrode und Rohsodalauge lassen sich dieselben Proben zur Schwefelsäurebestimmung benutzen, in welchen der Alkaligehalt mit Normalsalpetersäure oder Salzsäure festgestellt wurde. Der Gehalt an Kieselsäure zeigte sich selbst bei Proben mit 7 bis 8 pC. ohne Einfluſs, da sich die kleine gelöst bleibende Menge erst beim letzten Austitriren des kohlens. Natrons langsam abschied.

Bei der Bestimmung des Schwefels in Kiesen oder deren Röstrückständen übersättigt man nach der Oxydation durch Königswasser mit Soda oder Natronlauge, bringt das Volumen der Masse auf 200 CC., läſst absitzen und filtrirt die Hälfte ab. Das Filtrat ist zu neutralisiren und wie oben zu titriren. Um das Volumen des Eisenoxydhydrats in Betracht zu ziehen, genügt es einmal den Niederschlag von der gewöhnlich angewandten Menge Kies auszuwaschen, zu trocknen und in das mit Wasser gefüllte Meſskölbchen zu werfen. Der hierdurch hervorgerufene Stand der Flüssigkeit wird mit einer Marke bezeichnet, welche bei den Versuchen statt der für Cubikcentimeter dient. Vergleichende Gewichts- und volumetrische Bestimmungen ergaben ferner, daſs bei Anwendung von kohlens.

Natron keine Fällung von basisch-schwefels. Eisenoxyd zu befürchten ist.

Nachweis von unterschwefliger Säure.

R. Böttger (1) verwendet eine Lösung von 1 Decigrm. reinstem übermangans. Kali und 1 Grm. aus Natrium bereitetem Aetznatron in $^1/_2$ Liter Wasser zur Nachweisung kleiner Spuren von unterschwefligs. Salzen. Diese wandeln die rothe Farbe der Lösung in Grün um. Obwohl viele andere oxydirbare Stoffe dieselbe Eigenschaft besitzen, ist die Reaction doch von Werth zur Auffindung der unterschwefligen Säure in schwefels., unterschwefels. und neutralen schwefligs. Salzen.

Schwefelwasserstoff-bestimmung.

G. C. Wittstein (2) macht auf zwei Fehlerquellen aufmerksam, welche das Resultat der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jod beeinflussen können. Die erste liegt in dem Vorhandensein doppelt-kohlens. Verbindungen und birgt die Gefahr der Bildung von Jodalkalien und jods. Salzen in sich, wie an Versuchen mit kohlens. Kali nachgewiesen wurde. Doch kann zugegeben werden, dafs die Fehler möglicherweise verschwindend klein sind. Die zweite Quelle beruht in den kaum je fehlenden unterschwefligs. Salzen, die sich mit Jod in Jodmetall und tetrathions. Salz umsetzen. Man mufs deshalb die unterschweflige Säure mit salpeters. Silber bestimmen und ihr Aequivalent von dem mit Jod gefundenen Schwefelwasserstoff in Abzug bringen, oder den letzteren, was vorzuziehen ist, mit einer geeigneten sauren Metalllösung, z. B. Kupferchlorid, bestimmen (3).

F. Garrigou (4) wendet ein eigenthümliches Gefäfs an, um das Entweichen von Schwefelwasserstoff aus warmem Mineralwasser bei dessen Titrirung mit Jod, oder

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868 bis 1869, 85; N. Rep. Pharm. XIX, 687; Chem. Centr. 1870, 164. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 48; Zeitschr. Chem. 1869, 664. — (3) Vgl. L. Meyer, Jahresber. f. 1864, 889. — (4) Compt. rend. LXVIII, 457; Bull. soc. chim. [2] XII, 136; Zeitschr. anal. Chem. IX, 372.

Schwefelwasserstoffbestimmung. die Oxydation von Schwefelmetallen während der Bestimmung derselben zu verhindern. Es ist diefs ein Glas von doppelt-conischer Form, an einer Seite mit einem cylindrischen Halse, an der anderen mit einer beliebig zu schliefsenden Oeffnung versehen. Der Hals trägt einen leicht beweglichen Korkstopfen, welcher während der Dauer der Operation der Oberfläche des Wassers bis auf 1 Millimeter genähert werden kann. Durch den Stopfen geht ein Rührer, ein Rohr zum Eingiefsen des Schwefelwassers, das bis auf den Boden reicht, und die lang ausgezogene Spitze einer Hahnburette hindurch. Versuche zeigten, dafs der fast vollständige Abschlufs gestattet, bis zu 0,001 Grm. Schwefelwasserstoff im Liter mehr zu finden, als mit Hülfe der gewöhnlichen Methode. Da nun die Schwefelverbindungen des Zinks, Bleis, Silbers, Mangans, Nickels und Kobalts bei Luftabschlufs Jodstärke nicht entfärben, so schlägt Garrigou vor, in Schwefelwassern zuerst den Gesammtgehalt an Schwefelwasserstoff, Schwefelmetallen und unterschwefligs. Salzen zu bestimmen, dann eine zweite Titrirung nach Zusatz von sehr schwach saurer Lösung von Chlorzink, Nickel oder Kobaltsalz, welche das Schwefelmetall entfernen, vorzunehmen, und durch einen dritten Versuch, nachdem durch neutrales essigs. Zink der Schwefel der Schwefelmetalle und des Schwefelwasserstoffs gefällt sind, den Schwefelgehalt der unterschwefels. Salze allein zu ermitteln. Die Differenzen zwischen Versuch zwei und drei geben die Daten für den Schwefelwasserstoff, zwischen eins und zwei für die Schwefelmetalle.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff. A. Vogel (1) leitet zur Auffindung von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas dasselbe durch ein glühendes Kugelrohr, welches Streifen von metallischem Kupfer ent-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 741; Zeitschr. Chem. 1870, 253; Zeitschr. anal. Chem. IX, 417; Dingl. pol. J. CXCV, 477; Chem. Centr. 1870, 66.

hält. Sowohl durch das Irisiren von dessen Oberfläche, wie durch Prüfen der mit Wasser verdünnten Auflösung in Salpetersäure mittelst Chlorbaryum lassen sich Schwefelspuren entdecken, wenn auch das Gas vollständig von Schwefelwasserstoff befreit war.

Bestimmung des Selens.

B. Rathke (1) fand im Verlauf Seiner bereits angeführten Arbeit über das Selen (2), daſs beim Verdampfen einer mit Salzsäure versetzten Lösung von seleniger Säure diese zum groſsen Theil verflüchtigt wird. Als die aus 0,2314 Grm. Selen dargestellte selenige Säure viermal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wurde, konnten durch Fällung mit schwefliger Säure nur 0,1038 Grm. = 44,85 pC. des angewandten Selens zurückerhalten werden. Die eintretende Bildung von Chlorselen macht es ganz unstatthaft, Selen durch Königswasser zu oxydiren, wenigstens bei Abwesenheit von Basen. Selenigs. Salze scheinen der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure aber nicht zu unterliegen, bei Anwesenheit von Kali und Chromoxyd wurden nach sechsmaligem Eindampfen mit Salzsäure noch gute Resultate erhalten.

Chlorometrie.

F. Mohr (3) giebt Versuche an, welche beweisen, daſs R. Wagner's (4) Methode der Chlorkalktitrirung, Messung des durch Zusatz von Jodkalium und Salzsäure zur Chlorkalklösung ausgeschiedenen Jods mit Hülfe von $^1/_{10}$ unterschwefligs. Natron, sehr schwankende, also unbrauchbare Resultate liefert (5). Er führt die Unregelmäſsigkeiten in den Zersetzungen darauf zurück, daſs durch

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 194; J. pr. Chem. CVIII, 235; Zeitschr. anal. Chem. IX, 484; Bull. soc. chim. [2] XIII, 324. — (2) Jahresber. f. 1869, 209. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 311. — (4) Jahresber. f. 1859, 670. — (5) Dieſs kann jedoch bei der von Mohr befolgten Verfahrungsweise, Zugeben neuer Portionen Chlorkalklösung zu bereits titrirten Flüssigkeiten, durch die Einwirkung des Chlorkalks auf Tetrathionsäure bedingt werden. *F. R.*

Chlorkalk das Jod des Jodkaliums oxydirt wird, wahrscheinlich nicht zu Jodsäure, sondern zu einer niedrigeren, die man jodige Säure genannt hat. Da nun ferner chlors. Kali bei Gegenwart von Jodkalium in verdünnter Lösung durch Salzsäure unter Jodabscheidung zerlegt wird, und vielleicht, was jedoch nicht bewiesen, chlors. Kalk im Chlorkalk vorhanden ist, so hält Er die Penot'sche (1) Methode der Titrirung des letzteren, welche auf der Oxydation der arsenigen Säure in alkalischer Lösung beruht, für die vorzüglichste.

Verhalten der Unterchlorsäure gegen Brucin.

E. Luck (2) fand, dafs Brucin durch chlors. Kali und concentrirte Schwefelsäure dieselbe feuerrothe Färbung erlangt, welche Salpetersäure veranlafst. Jedoch findet bei Zusatz von Zinnsalz zu der Flüssigkeit keine Violettfärbung, sondern Entfärbung statt. Versuche ergaben, dafs weder Chlorsäure noch Ueberchlorsäure die Reaction hervorruft, sondern Unterchlorsäure und zwar nur in Gegenwart von Schwefelsäure, gleichgültig, ob letztere verdünnt oder concentrirt ist.

Bei der Prüfung auf Salpetersäure ist demnach aufser der direct entstehenden orangerothen Färbung eine Bestätigung durch die violette, von Zinnsalz hervorgebrachte erforderlich. Doch mufs vor dem Zusatz des letzteren die Probe mindestens noch eine Minute lang erwärmt werden, nachdem der Uebergang von Orange in Hellgelb eingetreten ist. Selbst unter dieser Bedingung dient die Reaction aber vorzugsweise zur Auffindung des Brucins, da bei der Nachweisung sehr geringer Mengen salpeters. Salze die Zinnchlorürfärbung leicht durch ein kleines Zuviel an Schwefelsäure verhindert wird. Luck giebt für diese Prüfung deshalb der Phenolschwefelsäure den Vorzug.

(1) Jahresber. f. 1853, 644. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 406; Zeitschr. Chem. 1870, 274.

Reaction auf Chlorsäure.

R. Böttger (1) berichtet, daſs schwefels. Anilin sich zur Erkennung der Chlorsäure gebrauchen lasse. Salze derselben bewirken, daſs die Schwefelsäurelösung sich augenblicklich blau färbt, während C. D. Braun (2) bei der Prüfung auf Salpetersäure und salpetrige Säure incarnat-, rosen-, carmin- bis braunrothe oder braungelbe Färbungen erhielt. Braun (3) hat jedoch auch erstere Reaction bereits angegeben.

Auffindung von Ueberchlorsäure.

Rabuteau (4) wendet zur Aufsuchung überchlors. Salze im Urin die in anderen Fällen längst übliche Methode an : Abscheidung des Chlors der Chlormetalle durch Silberlösung, Entfernung des Silberüberschusses durch Natron, Eindampfen, Glühen und Nachweisung oder Bestimmung des zurückbleibenden Chlorids auf gewöhnliche Weise.

Nachweisung und Bestimmung von Brom.

Caigniet (5) dampft Urin, um denselben auf Bromalkalien zu prüfen, über freiem Feuer zur Trockne ab und glüht längere Zeit gelinde, um den gröſsten Theil der organischen Substanz zu zerstören. Diese Operation ist als beendigt zu betrachten, wenn ein wässeriger Auszug des Rückstands vollkommen farblos erscheint. Er macht das Brom mit wenig Chlorwasser frei und erkennt dasselbe an der Schwefelkohlenstoff oder Aether ertheilten Färbung. Die quantitative Bestimmung geschieht mit einer titrirten Lösung von unterschlorigs. Natron. Der Wasserauszug wird mit Citronsäure, welche auf Bromalkalien nicht einwirkt, aber aus dem unterchlorigs. Salz Chlor frei macht, angesäuert und das ausgeschiedene Brom von Zeit zu Zeit mit öfters zu erneuerndem Schwefelkohlenstoff

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 455 aus Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1866 u. 1867, 18; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 172; J. pharm. [4] XI, 352. — (2) Jahresber. f. 1867, 839. — (3) Jahresber. f. 1867, 506; Zeitschr. anal. Chem. IX, 436. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 43; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 238. — (5) Aus Journ. de méd. de Bruxelles 1869, 559 in J. pharm. [4] X, 29; Zeitschr. anal. Chem. IX, 427; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 295; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 22.

entfernt. Da auf diese Weise die Flüssigkeit immer farblos erhalten wird, so läfst sich leicht der Moment erkennen, in welchem durch einen Tropfen unterchlorigs. Natron dem Schwefelkohlenstoff keine wahrnehmbare Färbung mehr ertheilt wird.

Caigniet fand, dafs zur directen Erkennung einer Bromverbindung im Urin mindestens ein der Menge desselben gleiches Volumen gesättigten Chlorwassers zugefügt werden mufs. Die rothgelbe Färbung, welche nun zugesetzter Schwefelkohlenstoff annimmt, ist jedoch keine scharfe Reaction, da derselbe fette und färbende Substanzen aus dem Urin aufnimmt.

Reagens auf Jod.

P. Alfraise (1) schlägt vor, zur Nachweisung sehr kleiner Jodmengen eine für Jahre haltbare Lösung zu verwenden, welche durch Kochen von 100 Grm. Wasser, 1 Grm. Stärke und 1 Grm. salpetrigs. Kali erhalten wird. Beim Gebrauch werden etwa 10 CC. mit einem Tropfen Salzsäure versetzt und von dieser Mischung wenige Tropfen zu dem in einer weifsen Porcellanschale befindlichen Prüfungsobject gegeben.

Nachweis von Jod neben Brom.

Lambert (2) empfiehlt zur Auffindung von Jodkalium in Bromkalium die Prüfung mit übermangans. Kali. Dieses wird von Jodmetallen unter Bildung von Jodsäure zerlegt, während Bromverbindungen keine Einwirkung zeigen.

G. C. Wittstein (3) bemerkt hierzu, die beobachtete Entfärbung könne von verschiedenen anderen Ursachen herrühren; bei Gegenwart freien Alkali's könne die Uebermangansäure auch nicht völlig zerstört, sondern nur zu grüner Mangansäure reducirt werden.

Bobierre und Herbelin (4) prüfen Bromkalium auf

(1) Monit. scientif., 1869, 962; Chem. News XX, 192. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 455 aus Journ. de méd. de Bruxelles, Juill. 1867, 57. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 597; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 455; vgl. W. Lindner, diesen Jahresber. S. 217. — (4) J. pharm. [4] X, 166; Zeitschr. anal. Chem. IX, 532; Arch. Pharm. CXCI, 249; Chem. News XX, 190.

einen Jodgehalt dadurch, daſs sie einige Stückchen auf gewöhnliches Schreibpapier legen, mit Wasser benetzen und Spuren von Chlorgas oder Bromdampf darauf einwirken lassen. Jodverbindungen geben sich augenblicklich durch die Bildung blauer Jodstärke zu erkennen. Da aber bei Anwesenheit gröſserer Mengen die blaue Färbung durch die braune des ausgeschiedenen Jods verdeckt wird, bringt man in diesem Fall ein wenig Pulver des Bromkaliums auf ein Uhrglas, stellt dieses auf einen Teller, auf den einige Tropfen Brom gegossen sind und überdeckt mit einer Glasglocke. Reines Bromkalium wird hierbei nicht verändert, während ein Jodgehalt sich je nach seiner Gröſse durch eine mehr oder weniger braune Färbung anzeigt. Durch Schütteln des so behandelten Pulvers mit Benzin lassen sich die geringsten Spuren Jod an der eintretenden Röthung erkennen.

Nachweis von Jod neben Brom.

Bestimmung von Jod und Brom.

R. R. Tatlock (1) hat eine Methode zur Ermittelung des Gehalts an Jod und Brom im Kelp angegeben. Er zieht etwa 100 Grm. der Substanz mit Wasser aus, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure und leitet nun Chlorgas ein, bis eine deutlich orangegelbe Färbung eintritt. Dann schüttelt Er mit Schwefelkohlenstoff, von welchem Er etwa den vierten Theil der vorhandenen Flüssigkeitsmenge anwendet. Ist das spec. Gewicht der Lösung gröſser als das des Schwefelkohlenstoffs, so fügt man Wasser zu, bis sich derselbe zu Boden senkt. Er wird von der Flüssigkeit getrennt, mit seinem gleichen Volumen Wasser und Zinkspähnen bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt und nun von Neuem zur Kelplösung gegeben, welche auſserdem einen Zusatz von Chlorwasser erhält. Dieſs Verfahren wird so oft wiederholt, bis der Schwefelkohlenstoff keine Färbung mehr annimmt. Die Lösung der gebildeten Zink-

(1) Chem. News XX, 290; Zeitschr. anal. Chem. IX, 583; Zeitschr. Chem. 1870, 127; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 210.

Bestimmung von Jod und Brom.

salze wird dann durch Abdampfen concentrirt und in drei gleiche Theile getheilt. Im ersten werden Chlor, Brom und Jod gemeinschaftlich mit salpeters. Silber gefällt und bestimmt. Der zweite Theil wird unter wiederholtem Zusatz von reinem Bromwasser so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe Stärkekleisterpapier nicht mehr bläuen, dann zur Trockne verdampft, wieder in Wasser gelöst und abermals eingetrocknet, bis der Ueberschufs von Brom entfernt ist. Eine jetzt erfolgende Fällung mit Silber besteht nur aus Brom und Chlorsilber. Das anzuwendende Bromwasser stellt Tatlock durch Destillation von Bromkalium mit etwas Salzsäure und weniger saurem chroms. Kali her, als zu dessen vollständiger Zersetzung erforderlich ist. Den dritten Theil befreit Er durch wiederholte Behandlung mit Chlorwasser von allem Jod und Brom und bestimmt dann nach mehrmaligem Eindampfen mit Wasser das darin enthaltene Chlor. Aus den Gewichten der drei Silberniederschläge wird die vorhandene Menge von Jod und Brom durch die bekannte Berechnungsweise ermittelt.

Nachweisung von Phosphor.

J. Nicklès (1) fand, dafs Phosphor in fein zertheiltem Zustande, z. B. in dem als Rattengift angewendeten Phosphorteig, weder von Ammoniak oder Kali schwarz gefärbt wird, noch auch Kupfersalze fällt. Wird aber der Phosphor in Oel, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöst, so scheidet er aus letzteren braunes Phosphorkupfer aus. Phosphorhaltiger Alkohol wirkt aber auf essigs. Kupfer nur, wenn man mit Wasser und Schwefelkohlenstoff schüttelt. Ein solcher Zusatz von Schwefelkohlenstoff ist auch erforderlich, wenn man Phosphorteig mit Alkohol und schwefels. Kupfer behandelt, weil offenbar eine Lösung der mit dem Phosphor verbundenen Fettsubstanzen erfor-

(1) J. pharm. [4] IX, 101; Zeitschr. anal. Chem. IX, 71; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 313; Arch. Pharm. CLXXXIX, 250.

derlich ist. Doch darf der Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel enthalten, weil dieser zur Bildung von Schwefelkupfer Anlafs geben würde.

Nachweisung von Phosphor.

Phosphorhaltiger Schwefelkohlenstoff reducirt Kupfer- und Quecksilberchlorid zu Chlorür; erst nach längerer Zeit ruft ein Ueberschufs des ersteren die Bildung von Phosphormetall hervor. Blei, Wismuth, Antimon und Zinksalze werden nicht verändert. Arbeitet man aber mit alkalischen Flüssigkeiten, so werden leicht Phosphormetalle erzeugt. Lösungen von Chlorzink oder schwefels. Zink in überschüssigem Kali bilden mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor einen weifsen milchigen Niederschlag, der sich an der Begrenzung der beiden Flüssigkeiten unter fortwährender Gasentwickelung abscheidet. Derselbe leuchtet im Dunkeln, stöfst beim Erhitzen an der Luft Flämmchen aus und zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser unter Auftreten von Phosphorgeruch. Er ist zerfliefslich, da sich an seiner Oberfläche wahrscheinlich fortwährend Phosphorsäure bildet, und enthält überschüssigen Phosphor, den man mit Schwefelkohlenstoff ausziehen kann. Durch Trocknen über Schwefelsäure wird seine Verbrennlichkeit so sehr vermindert, dafs er mit chlors. Kali gemischt durch heftigen Stofs nur aufflackert und beim Erwärmen mit Jod nicht mehr verbrennt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom wird Phosphor ausgeschieden, der Rückstand enthält aufser Spuren des letzteren sulfocarbons. Zink. Salzsäure löst das gefällte Phosphorzink unter Aufbrausen, es entweicht ein stinkendes Gas, dessen Geruch an Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff erinnert. Alkalische Bleilösungen erzeugen eine ähnliche Verbindung.

Die angegebenen Thatsachen bieten ein Mittel, den Phosphor in Fällen nachzuweisen, in welchen Mitscherlich's (1) und Dusart's (2) Methode nicht anwendbar

(1) Jahresber. f. 1855, 779. — (2) Jahresber. f. 1861, 821; vgl. auch Fresenius und Neubauer, Jahresber. f. 1862, 564.

Nachweisung von Phosphor

sind, z. B. wenn die verdächtige Substanz in Alkohol aufbewahrt wurde, oder Lösungen in Schwefelkohlenstoff vorliegen, wie im sogenannten Fenierfeuer. Der mit Kupfer- oder Bleisalzen erzeugte Niederschlag kann mit Sicherheit der Dusart'schen Prüfung unterworfen werden, wenn vor seiner Darstellung der Schwefel durch Schütteln mit einem Bleisalz entfernt wurde.

Schönn (1) beschreibt ein Verfahren zur Nachweisung von Phosphor in organischen und anorganischen Substanzen mit Hülfe von Magnesium, welches sich von dem von Bunsen (2) angegebenen nur dadurch unterscheidet, dafs aufser dem Geruch des sich nach dem Glühen beim Benetzen entwickelnden Phosphorwasserstoffs auch dessen Selbstentzündlichkeit, der sich absetzende rothe Phosphor und das Leuchten im Dunkeln zur Erkennung benutzt werden.

Bestimmung der Phosphorsäure.

W. Kubel (3) weist nach, dafs die phosphors. Ammoniak-Magnesia keineswegs in dem Mafse in ammoniakhaltigem Wasser löslich ist, wie bisher nach den Versuchen von Fresenius (4) angenommen wurde. Letzterer hatte vollständig ausgewaschene Niederschläge in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt, und nach dem Eindampfen des Filtrats den Glührückstand bestimmt. Eine Reihe nach demselben Verfahren angestellter Versuche ergab Kubel, dafs diese Rückstände kaum nachweisbare Spuren von Phosphorsäure enthalten, sondern dafs dieselben aus Magnesia mit Spuren von Schwefelsäure bestehen. Er wurde hierdurch veranlafst, die Zusammensetzung des Niederschlags zu untersuchen, welcher in einer ammoniakalischen Phosphorsäurelösung durch überschüssige Magnesia-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 53, 55; Zeitschr. Chem. 1869, 664; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 168; J. pharm. [4] XI, 507; Chem. News XIX, 179. — (2) Jahresber. f. 1866, 766. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 125; Zeitschr. Chem. 1870, 90. — (4) Ann. Chem. Pharm. LV, 111.

lösung erhalten wird. Eine gröfsere Anzahl von Phosphorsäurebestimmungen in abgemessenen Mengen einer Lösung von bekanntem Gehalt zeigte, dafs durch die auf übliche Weise vorgenommene Fällung Niederschläge erzeugt werden, welche mehr Magnesia enthalten, als der Formel der phosphors. Ammoniak-Magnesia entspricht. Sehr genaue Resultate werden dagegen erzielt, wenn der gut ausgewaschene Niederschlag in Säure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt wird.

Bestimmung der Phosphorsäure.

In einer Lösung von phosphors. Natron, von welcher 50 CC. 0,1986 Grm. Phosphorsäure enthielten, wurden bei einmaliger Fällung (bei Anwendung von je 50 CC.) zwischen 0,2015 und 0,2072 Grm. liegende Mengen gefunden. Bei zweimaliger Fällung resultirten 0,1983 bis 0,1995 Grm., bei viermaliger 0,1970 Grm. Phosphorsäure. Alle Bestimmungen wurden durch Wägung der pyrophosphors. Magnesia ausgeführt.

Ed. Kissel (1) führte auf den Wunsch von Fresenius Versuche zur Controle der Angaben von Kubel aus. Er wandte jedesmal 50 CC. einer Lösung von phosphors. Natron an, welche der Berechnung nach 0,3826 Grm. pyrophosphors. Magnesia geben mufsten. Es wurden 5 CC. Lösung von 1 Gewichtstheil Salmiak in 8 Th. Wasser und 15 CC. Mischung von 1 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia, 1 Th. Salmiak, 8 Th. Wasser und 4 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. zugesetzt, nach 24 Stunden filtrirt und mit 250 CC. verdünnter (1 : 3) Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen. Die erhaltenen Niederschläge wogen 0,3819 bis 0,3827 Grm. Das Filtrat gab entweder keine oder nur ganz schwache Reaction auf Phosphorsäure, im Waschwasser liefs sich diese jedoch in allen Fällen deutlich nachweisen. (Der geglühte Abdampfrückstand wurde mit

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 164; Zeitschr. Chem. 1870, 89; Chem. News XX, 168.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Soda geschmolzen und mit Molybdänsäure geprüft). Wurden eben so dargestellte und ausgewaschene Niederschläge in 4 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. auf dem Filter gelöst, mit 56 CC. Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit 10 CC. Ammoniak gefällt, so wogen die wie oben ausgewaschenen und geglühten Niederschläge zwischen 0,3780 und 0,3793 Grm. In den Filtraten und Waschwassern liefs sich Phosphorsäure deutlich erkennen. Die Abdampfungsrückstände derselben wogen nach Abzug der in den Waschflüssigkeiten enthaltenen Verunreinigungen im Mittel 0,0052 Grm.

Aus diesen Versuchen schliefst Kissel, dafs 1) bei Anwendung einer nicht viel gröfseren Menge von schwefels. Magnesia, als zur Fällung erforderlich ist, und Zusatz einer gröfseren Menge von Salmiak, als der üblichen, welche nicht genügt, eine sehr geringe Menge von Magnesiahydrat oder basisch-schwefels. Magnesia mit der phosphors. Ammoniak-Magnesia niederfällt; 2) dafs die Anwesenheit von löslichem Magnesiasalz die Löslichkeit der phosphors. Ammoniak-Magnesia sehr beeinträchtigt und somit die Fällung vollkommener bewirkt; 3) dafs verdünntes Ammoniak etwas Niederschlag auflöst, reichlicher jedoch noch eine Salmiak enthaltende Flüssigkeit, wie das Filtrat nach der zweiten Fällung eine solche darbietet.

Ein Niederschlag aus 100 CC. Phosphorsäurelösung, mit 30 CC. Magnesialösung unter Zusatz von 220 CC. Salmiaklösung, 70 CC. Ammoniak und 700 CC. Wasser erzeugt, in dessen Filtrat sich nur Spuren von Phosphorsäure fanden, wurde nach dem Auswaschen in 64 CC. Salzsäure gelöst, die Lösung mit 896 CC. Wasser verdünnt und mit 160 CC. Ammoniak wieder gefällt. 1000 CC. des Filtrats gaben nach Abzug der aus den verwandten Reagentien stammenden Unreinigkeiten 0,0126 Grm. Rückstand und dieser lieferte 0,0113 Grm. pyrophosphors. Magnesia.

Bestimmung der Phosphorsäure.

In 1000 CC. verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 : 3), welche 24 Stunden unter häufigem Umschütteln mit reiner phosphors. Ammoniak-Magnesia in Berührung gewesen waren, fand sich ein Abdampfungsrückstand von 0,0048 Grm., und dieser enthielt so viel Phosphorsäure, dafs 0,0039 Grm. pyrophosphors. Magnesia daraus erhalten wurden. 250 CC. Waschflüssigkeit würden also bei vollständiger Sättigung eine nahezu 0,0010 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechende Menge des Niederschlags auflösen.

Kissel glaubt hiernach, dafs bei geeigneter Behandlung der Phosphorsäurefällungen, Verwendung von nicht allzuviel Magnesiamischung bei Gegenwart einer gröfseren Menge von Salmiak, die durch Mitausfallen von Magnesia entstehenden Fehler fast vollständig durch die, wenn auch sehr geringe Löslichkeit des Niederschlags im Filtrat und Waschwasser compensirt werden. Die zweimalige Fällung hält Er jedoch nicht für rathsam, da Seine Versuche in allen Fällen zu niedrige Resultate ergaben und deshalb Correctionen nothwendig erscheinen, die sich nicht mit genügender Genauigkeit durchführen lassen.

Bei vergleichenden Versuchen zur Prüfung mehrerer Bestimmungsmethoden wandte Kissel eine Lösung von 10 Grm. krystallisirten phosphors. Natrons in 1 Liter Wasser an.

Je 50 CC. gaben nach dem Versetzen mit 2 CC. Salmiaklösung und 6 CC. Magnesiamischung in 24 Stunden Niederschläge, welche nach dem Auswaschen mit 186 CC. verdünnter Ammoniakflüssigkeit und darauf folgendem Glühen 0,1615 bis 0,1618 Grm. wogen. Statt 100 Phosphorsäure sind also 99,45 bis 99,63 gefunden. Wurde aber die Phosphorsäure zuerst mit 120 CC. Molybdänsäurelösung von 5 pC. sechs Stunden lang erwärmt, dann 24 Stunden kalt stehen gelassen, der resultirende Niederschlag filtrirt, mit 40 CC. einer Mischung von gleichen Volumen Molybdänflüssigkeit und Wasser ausgewaschen und nun nach

Bestimmung der Phosphorsäure.

dem Lösen in 15 CC. Ammoniak wie oben gefällt (nachdem 30 CC. Waschflüssigkeit aus 1 Ammoniak und 9 Wasser und 7 CC. Salzsäure hinzugebracht waren), so wurden 0,1605 bis 0,1613 Grm. pyrophosphors. Magnesia, entsprechend 98,74 bis 99,33 Phosphorsäure gefunden. Fällungen mit essigs. Uranoxyd unter Zusatz von 10 CC. Lösung von essigs. Ammoniak ergaben 0,5230 bis 0,5240 Grm. $2\,Ur_2O_3$, PO_5, also 100,25 bis 100,44 Phosphorsäure statt 100. Bestimmungen der letzteren als basisch-phosphors. Eisenoxyd, durch Kochen mit 20 CC. einer Eisenchloridlösung, welche 0,2 Grm. Eisen enthielt, und 20 CC. Lösung von essigs. Natron gaben Niederschläge, welche nach Abzug von 0,2857 Grm. Eisenoxyd 0,1034 bis 0,1036 Grm. oder 99,55 bis 99,74 der vorhandenen Phosphorsäure enthielten. Bei Titrirungen mit essigs. Uranoxyd (1 CC. Lösung entsprach 0,005 Grm. Phosphorsäure) unter Zusatz von 5 CC. Lösung von essigs. Natron und etwas Essigsäure wurde in vier Versuchen die gleiche Menge, 0,1040 Grm. oder 100,12 pC. Phosphorsäure gefunden.

Ein Phosphoguano ergab durch Titrirung des mit Ammoniak gefällten und in Essigsäure wieder gelösten phosphors. Kalks mit der eben erwähnten Uranlösung einen Gehalt von 19,500 bis 19,525 pC. Phosphorsäure, durch Fällen mit Molybdänsäure und Wägen der aus dem Niederschlag erhaltenen pyrophosphors. Magnesia 19,242 pC. In aufgeschlossenem Guano wurden auf maſsanalytischem Wege 9,925 pC., auf gewichtsanalytischem 9,850 und 9,888 pC. Phosphorsäure gefunden.

Th. Petersen (1) bemerkt, daſs Phosphorsäurelösungen vor der Fällung mit Molybdänsäure durchaus (durch zweimaliges Abdampfen) von Kieselsäure befreit werden müssen, da sonst letztere in den Niederschlag übergeht und aus der ammoniakalischen Lösung desselben

(1) Verhandl. geolog. Reichsanst. 1869, 80.

durch Magnesiamischung ein flockiges kieselsäurehaltiges Präcipitat erhalten wird.

Bestimmung der Phosphorsäure.

P. de Gasparin (1) benutzt bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererden eine Modification der Berzelius'schen Trennungsweise dieser Säure von Thonerde. Er versetzt 10 Grm. Erde mit auf das Fünffache verdünnter Salzsäure so lange Aufbrausen stattfindet, digerirt dann mit 60 Grm. Königswasser, welches aus 15 Grm. starker Salpetersäure und 45 Grm. concentrirter Salzsäure besteht und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Nach halbstündigem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird mit kaltem Wasser plötzlich verdünnt, filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der unlösliche Rückstand wird getrocknet, geglüht und gepulvert, dann mit so viel kohlens. Natron vermischt, wie durch Glühen seines dreifachen Gewichts reinen doppelt-kohlens. Natrons erhalten wird. Das Gemenge wird in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang gelinder Rothgluth ausgesetzt, dann in kaltes Wasser gebracht und 48 Stunden mit einem großen Ueberschuß von anderthalbfach-kohlens. Ammoniak digerirt. Darauf wird filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen; die erhaltenen Flüssigkeiten sind durch starkes Eindampfen von dem überschüssigen kohlens. Ammoniak zu befreien. Während nun Berzelius die Lösung mit Salzsäure ansäuerte und dann die Phosphorsäure mit ammoniakalischer Magnesialösung in die zu wägende Verbindung überführte, wobei häufig Thonerde oder Kieselsäure mit niedergeschlagen werden, unterläßt de Gasparin den Säurezusatz. Er versetzt direct mit der gewöhnlichen Magnesiamischung und erzeugt durch

(1) Compt. rend. LXVIII, 1176; Instit. 1869, 163; J. pharm. [4] X, 270; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 282; Zeitschr. Chem. 1869, 443; Dingl. pol. J. CXCIII, 230; Zeitschr. anal. Chem. IX, 416; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 295; Bull. soc. chim. [2] XIII, 49.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Digestion einen Niederschlag, welcher neben verschiedenen basischen Magnesiasalzen alle vorhandene Phosphorsäure enthält. Dieser wird stark geglüht und dann mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, welche ihn, mit Ausnahme kleiner Mengen von Kieselsäure und Thonerde, leicht löst. Das Filtrat wird mit eben so viel Salzsäure, wie zur Herstellung der Lösung erforderlich war, versetzt und dann mit Ammoniak phosphors. Ammoniak-Magnesia im Zustand völliger Reinheit niedergeschlagen.

J. A. Chesshire (1) macht darauf aufmerksam, daſs die übliche Methode zur Bestimmung der beim Lagern von Superphosphat in Wasser unlöslich gewordenen, aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit werthvoll gebliebenen phosphors. Verbindungen unzuverlässig ist. Dieselbe beruht auf einer Behandlung mit Citronsäure in der Siedehitze, und es zeigte sich, daſs hierdurch auch unaufgeschlossenes Koprolithpulver theilweise gelöst wird. Er zieht deshalb $1^1/_2$ Grm. Superphosphat erst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser aus und kocht darauf den Rückstand eine halbe Stunde lang mit oxals. Ammoniak, unter Zusatz von etwa zwei Tropfen Oxalsäurelösung. Nach dem Filtriren wird die gelöste Phosphorsäure nach Zugabe von Weinsäure und Ammoniak mit Magnesialösung gefällt. Aus dem ungelösten Theil wird noch eine kleine Menge Phosphorsäure durch Kochen mit Schwefelammonium ausgezogen und ebenfalls mit Magnesia niedergeschlagen.

J. Hughes (2) erinnert hiergegen, daſs nach den Untersuchungen von Liebig und Völcker (3) oxals. Ammoniak selbst in der Kälte auf unlöslichen phosphors. Kalk erheblich einwirkt. Er findet, daſs sowohl neutrale wie auch mit Oxalsäure angesäuerte Lösungen von oxals.

(1) Chem. News XIX, 229; Zeitschr. anal. Chem. IX, 524. — (2) Chem. News XIX, 266; Zeitschr. anal. Chem. IX, 524. — (3) Journ. of the agric. soc. 1864.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Ammoniak aus einem Koprolithen von Cambridge bei halbstündigem Kochen Phosphorsäure ausziehen, und zwar nach der Stärke der Lösungen von 3,5 bis 5,38 pC. betragende Mengen. Derselbe verwirft jedoch die Behandlung mit Citronsäure ebenfalls, und wünscht deshalb, da die Trennung von frisch gefälltem und natürlichem unlöslichem Phosphat nicht durchführbar ist, dafs die Angaben der Analytiker sich auf die in Wasser löslichen und in demselben unlöslichen Phosphorsäuremengen beschränken.

F. Sutton (1) verlangt dasselbe, da eine gröfsere Versuchsreihe ihm zeigte, dafs bei der Behandlung von Superphosphat und von rohen Koprolithen mit Essigsäure, Citronsäure, Weinsäure, Kohlensäure oder oxals. Ammoniak je nach der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und der Concentration der Lösungen ganz wechselnde Mengen von Phosphorsäure in Lösung gehen. Wenn auch ein Superphosphat, dessen Gehalt an in Wasser löslichen phosphors. Verbindungen mit der Zeit von etwa 23 pC. auf 13,8 pC. reducirt war, beim Kochen mit dem gleichen Gewicht oxals. Ammoniaks in 50 CC. Wasser wieder annähernd den ursprünglichen Gehalt ergab, so fand sich ferner, dafs rohe Koprolithen durch dieselbe Behandlung 10,8 pC. Phosphat verloren, während Kohlensäure selbst unter beträchtlichem Druck auf beide ohne Einwirkung blieb. Da nun die Frage, ob in Wasser unlösliche Phosphate in durch oxals. Ammoniak zersetzbarem Zustande eben so werthvoll sein können wie lösliche, völlig unentschieden ist, so empfiehlt Sutton die allgemeine Annahme seines (2), auf der Fällung des wässerigen Auszugs mit Uran beruhenden Verfahrens, um für den Handel gleichmäfsige Resultate zu ermöglichen.

A. Sibson (3) bemerkt dagegen, dafs der allmälige

(1) Chem. News XX, 77; Zeitschr. anal. Chem. IX, 525. — (2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Chem. News XX, 123; Zeitschr. anal. Chem. IX, 525.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Uebergang von löslichem Phosphat in unlösliches eine beständige Quelle des Streites zwischen Käufer und Verkäufer sei, da der Fabrikant diese Umwandlung nicht im Voraus berechnen könne. Er hält deshalb eine, wenn auch nicht wissenschaftlich genaue Methode für nothwendig, welche die Ermittelung der aufgeschlossen gewesenen Phosphatmenge gestattet. Als solche empfiehlt Er das Kochen von 1,5 Grm. Substanz mit dem gleichen Gewicht von oxals. Ammoniak und 60 Grm. Wasser, beschränkt aber die Dauer des Erhitzens auf 10 Minuten, da nach Seinen Versuchen während dieser Zeit höchstens 0,5 pC. Phosphorit aufgeschlossen werden. Nach Seiner Ansicht dürfen jedoch derartige Bestimmungen nur auf besonderes Verlangen ausgeführt werden, während die gewöhnliche Analyse für den Handel sich ausschliefslich auf die Ermittelung des in Wasser löslichen Phosphats einzulassen hat.

J. H. Chesshire (1) vertauscht später das oxals. Ammoniak mit doppelt-kohlens. Natron. Er wendet für den Rückstand von 1 Grm. mit Wasser ausgezogenem Superphosphat 5 Grm. in 1/4 Liter Wasser gelöst an und läfst die Einwirkung unter zwei- bis dreistündigem Kochen vor sich gehen. Oxals. Ammoniak giebt nach Seinen neueren Versuchen nur dann brauchbare Resultate, wenn nach 30 Minuten dauerndem Sieden nur noch ein kleiner Ueberschufs desselben vorhanden ist. Immerhin läfst sich aber die Menge des unlöslich gewordenen Phosphats nur auf 0,5 bis 1 pC. genau ermitteln.

Th. Petersen (2) benutzt zum Auffinden der Phosphorsäure in Gesteinen eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 3 Th. Wasser. Diese löst natürliche phosphors. Kalke so wie Apatit leicht auf, während sie gleichzeitig vorhandene Silicate nicht oder nur

(1) Chem. News XX, 111; Zeitschr. anal. Chem. IX, 526. — (2) J. pr. Chem. CVI, 79 u. 150.

wenig angreift. Selbst nach starkem Glühen des Phosphoritpulvers genügt halbstündige Behandlung auf dem Wasserbade beinahe regelmäfsig zur vollsändigen Ausziehung des phosphors. Kalks; Kieselsäure, Eisenoxyd und der gröfste Theil der Thonerde bleiben ungelöst. Die salpeters. Lösung wird direct zur Fällung der Phosphorsäure mit salpeters. Molybdänsäurelösung verwendet.

Nachweisung von Arsen.

A. Bettendorff (1) fand, dafs eine Lösung von arseniger oder Arsensäure in rauchender Salzsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure einen voluminösen braunen, sich rasch absetzenden Niederschlag erzeugt. Dieser enthält immer kleine, aber wechselnde Mengen von Zinn (neben 95,86 bis 98,56 pC. Arsen) und entsteht nur, wenn die verwendete Salzsäure hinreichend concentrirt ist. Mit Hülfe einer Säure von 1,100 spec. Gewicht war keine Fällung zu erhalten, mit einer solchen von 1,115 nach längerer Zeit unvollständige, von 1,123 nach einigen Minuten vollständige. Aus stärkerer Säure wird sofort alles Arsen ausgeschieden. Da man nun eine Lösung von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure als eine Lösung von Chlorarsen in Salzsäure betrachtet, so ergiebt sich die Thatsache, dafs die Reaction nur zwischen Zinnchlorür und Chlorarsen stattfindet, und eine Säure vom spec. Gewicht 1,115 arsenige Säure zum Theil als Chlorarsen, eine Säure vom spec. Gewicht 1,100 arsenige Säure nur als solche auflöst.

Durch Versuche mit einer Lösung von arsens. Ammoniak-Magnesia in Salzsäure von 1,185 spec. Gewicht wurde festgestellt, dafs, wenn 1 CC. 0,001 Grm. metallisches Arsen enthält, Zinnchlorür sofortige Fällung herbeiführt, während 50 CC. von demselben Gehalt nach 5, 100 CC.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 492; Dingl. pol. J. CXCIV, 252; Zeitschr. anal. Chem. IX, 105; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 146; J. pharm. [4] XI, 268; Chem. News XX, 189; Bull. soc. chim [2] XIII, 42.

Nachweisung von Arsen.

nach 8, 200 CC. nach 12 und 400 CC. erst nach 20 Minuten gefällt werden. Stellt man Lösungen her, in welchen 0,002 Grm. im Cubikcentimeter enthalten sind, so kann man die Verdünnung bis zu einem Millionstel treiben und doch das Arsen auf das Bestimmteste nachweisen. Da Zinnchlorür auf Antimonverbindungen selbst bei längerem Erwärmen nicht einwirkt, so kann die Reaction sehr vortheilhaft zur Erkennung von Arsen neben Antimon benutzt werden. Man mufs nur Sorge tragen, dafs die zu prüfende Lösung mit Salzsäuregas möglichst gesättigt sei. Um z. B. im käuflichen Antimon das Arsen aufzufinden, wird dasselbe mit Salpetersäure oxydirt, die überschüssige Salpetersäure vollständig verdampft, der Rückstand in einem verkorkten Probircylinder in möglichst starker Salzsäure gelöst und mit Salzsäuregas gesättigte Zinnchlorürlösung oder festes Zinnchlorür zugesetzt. Gegenwart von Schwefelsäure oder Weinsäure verhindert die Reaction nicht, in für arsenfrei gehaltenem Brechweinstein liefs sich direct ein deutlicher Arsengehalt nachweisen.

Rohe Salzsäure von 1,164 spec. Gewicht wurde durch Vermischen mit rauchender Zinnchlorürlösung vollständig von Arsen befreit, der nach Verlauf von 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag ergab vermittelst Ueberführung in arsens. Ammoniak-Magnesia für die Salzsäure einen Gehalt von 0,02 pC. metallischem Arsen. Die beschriebene Reaction giebt also ein sicheres Mittel an die Hand, eine völlig arsen- und gleichzeitig chlorfreie Salzsäure herzustellen.

Donny und Lyuch (1) scheiden das Arsen mit Hülfe des galvanischen Stroms aus seinen Lösungen ab, indem Sie zwei mit einer Batterie verbundene Platinplatten in diese eintauchen. Ein Theil des vorhandenen Arsens

(1) Aus Bull. d. l'acad. d. Belgique XXV, 192 in J. pharm. [4] IX, 397; Zeitschr. anal. Chem. IX, 105.

setzt sich als schwarzes Pulver an dem negativen Pol ab, während der Rest als Arsenwasserstoff entweicht. Donny und Lyuch ziehen dieses Verfahren dem von Marsh vor und wollen dasselbe auch zur Aufsuchung von Kupfer, Silber und anderen Metallen verwenden.

Nachweisung von Arsen.

Ch. E. Avery (1) hat gefunden, daſs die Methode der Arsensäureerkennung durch Silberlösung, welche bekanntlich wegen der Löslichkeit des arsens. Silbers in Salpetersäure, Ammoniak und salpeters. Ammoniak bei kleinen Mengen oft unsicher wird, bedeutend verbessert werden kann durch Zugabe einiger Tropfen concentrirter Lösung von essigs. Alkali zur salpeters. Arsensäurelösung. Dieſs muſs jedoch vor dem Zutröpfeln des ammoniakalischen salpeters. Silbers geschehen. Versuche mit anderen Salzen, schwefels., weins. und bernsteins. Alkalien gaben weniger gute Resultate. Dieselbe Reaction läſst sich ferner sehr scharf wahrnehmen, wenn man die salpeters. Lösung der Arsensäure auf frisch bereitetes kohlens. Silber gieſst, da die entstehende rothe Silberverbindung von dem einen weiſsen Grund bildenden kohlens. Salz stark absticht.

Chr. Rump (2) macht darauf aufmerksam, daſs die von Wittstock angegebene Methode, Brechweinstein auf Arsenik zu prüfen, welche nur den nach dem Verkohlen des ersteren auftretenden Geruch berücksichtigt, völlig unzuverlässig ist. Er konnte keinen Brechweinstein auftreiben, der diesen Geruch nicht gab, und gelangte schlieſslich zu der Ueberzeugung, daſs derselbe dem Antimon angehört. Er beschreibt ihn als keineswegs unangenehm und radiesähnlich, im Gegensatz zu dem widerlichen Knoblauchgeruch des Arsens.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 255; Zeitschr. Chem. 1869, 406; Zeitschr. anal. Chem. IX, 385; Chem. News XIX, 263. — (2) N. Rep. Pharm. XVIII, 343; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 503; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 391; Pharm. Centralhalle X, 265; Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 201.

Nachweisung von Arsen.

W. Stromeyer benutzt die Unterschiede im Verhalten des Schwefelarsens und Schwefelantimons zu officineller Salzsäure zur Erkennung des ersteren. Säure von 1,124 spec. Gewicht löst dasselbe nicht auf, während sie das Schwefelantimon zersetzt. Zur Prüfung des Brechweinsteins sättigt Rump (1) daher eine Portion obiger Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas, verdünnt mit einem Drittel oder der Hälfte reiner Salzsäure und giebt von dieser Mischung 30 Grm. zu der Lösung von 2 Grm. Brechweinstein in 4 Grm. Salzsäure. In verschlossenem Gefäfs tritt keine Färbung ein, wenn kein Arsen zugegen, die anfängliche Trübung verschwindet, wenn genug Säure zugesetzt ist, die geringste Spur Arsen bewirkt aber eine gelbliche Färbung und nach einigen Stunden Abscheidung eines flockigen Niederschlags von Schwefelarsen. Stromeyer glaubt, dafs diefs Verfahren in gerichtlichen Fällen Anwendung finden kann, und erwähnt deshalb noch, dafs natürlich bei Gegenwart von Antimon- oder Arsensäure Schwefel abgeschieden wird.

W. Stromeyer (2) modificirt Seine Methode in einer späteren Publication insofern, als Er zum Lösen der 2 Grm. Brechweinstein 115 Grm. Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht anwendet (100 Grm. genügten nicht vollständig), dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und auf dem Sandbade erwärmt. 0,001 Grm. arseniger Säure konnten so mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Trennung der beiden Säuren des Arsens.

Th. Rieckher (3) stellte bei Gelegenheit der Nachweisung von Arsen in käuflichem Fuchsin Versuche zur Trennung und Bestimmung der in diesem Präparat ent-

(1) Aus Pharm. Centralhalle X, 265 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 148; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 504; Chem. News XX, 275. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 205; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 529; Zeitschr. anal. Chem. IX, 264. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 257; Zeitschr. anal. Chem IX, 516; Dingl. pol. J. CXCV, 560; Chem. Centr. 1870, 67.

haltenen arsenigen Säure und Arsensäure an. Zunächst verglich Derselbe die Bestimmung des Arsens als Sulfür mit der Methode der Ueberführung desselben in arsens. Ammoniak-Magnesia. 10 CC. einer Lösung von arseniger Säure gaben durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, zwölfstündige Digestion und Wägung des getrockneten Niederschlags in einem Versuch 0,11107 Grm. AsO_3, in einem anderen 0,11022 Grm. AsO_3 entsprechende Mengen Schwefelarsen. Nach dem Erhitzen derselben Quantität Lösung mit 0,3 bis 0,4 Grm. chlors. Kali und Salzsäure im Wasserbade wurden durch Fällung mit Magnesiamischung unter Zurechnung von 0,001 Grm. Arsendoppelsalz für je 16 CC. Filtrat in einem Versuch 0,10942, in einem zweiten 0,10964 Grm. AsO_3 entsprechende Mengen arsens. Ammoniak-Magnesia erhalten.

Trennung der beiden Säuren des Arsens.

Dann wurde versucht, die Schneider'sche Methode der Ueberführung der arsenigen Säure in Chlorarsen durch Salzsäure und Trennung desselben von organischer Substanz mittelst Destillation so zu modificiren, dafs quantitative Bestimmungen mit Hülfe derselben ausgeführt werden können. Die Anwendung verschiedener Mischungen von Salzsäure und Schwefelsäure erwies sich als nicht zweckentsprechend; erst als auf 10 CC. der zu den früheren Versuchen benutzten Lösung von arseniger Säure 180 Grm. Schwefelsäure von 1,61 spec. Gewicht und 75 Grm. Chlornatrium mit 50 Grm. Wasser zugesetzt wurden, zeigte sich nach der Destillation der Rückstand arsenfrei. Ferner stellte sich die Nothwendigkeit heraus, das Destillat direct in Wasser zu leiten, da Anfangs immer das Auftreten uncondensirter Dämpfe beobachtet wurde. Rieckher wandte deshalb eine tubulirte Retorte mit einfacher Sicherheitsröhre an, deren Hals 2 bis 3 Centimeter tief in Wasser eintauchte, welches sich in einer tubulirten Vorlage befand. Ein luftdicht eingesetztes rechtwinkelig gebogenes Rohr führte unabsorbirte Dämpfe aus letzterer in ein zweites Gefäfs mit Wasser. Die Destillation wurde erst unter-

Trennung der beiden Säuren des Arsens.

brochen, als fast alle Salzsäure ausgetrieben war, was sich leicht an dem Auftreten gröfserer Mengen von Wasserdampf erkennen läfst, der die festen, an den Retortenwänden befindlichen Substanztheilchen auflöst. Durch Fällung des Destillats mit Schwefelwasserstoff wurden 0,11025 und 0,11105 Grm. AsO_3 entsprechende Quantitäten Sulfür erhalten.

Da wegen der anwesenden organischen Substanz die Arsensäure im Fuchsin nicht direct gefällt werden kann, wurde eine 0,1100 Grm. AsO_3 entsprechende Menge in Sulfür übergeführt. Rieckher benutzte zur Reduction der Arsensäure einen langsamen Strom von schwefliger Säure, welcher durch gelindes Erwärmen von unterschwefligs. Natron mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser und dem halben Gewicht Schwefelsäure erhalten wird. Die vollständige Austreibung der schwefligen Säure geschah durch $1^1/_2$- bis 2-stündiges Kochen der Flüssigkeit in einem Kolben, in welchen zur Verhütung des Stofsens einige Platinspiralen gebracht wurden. Nach Oxydation von arseniger Säure mit chlors. Kali und Salzsäure sowohl wie mit Salpetersäure (und Austreibung der letzteren mittelst Schwefelsäure) gab die Wägung des erhaltenen Arsensulfürs befriedigende Resultate. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs bei Anwendung der oben erwähnten Mischung von Kochsalz und Schwefelsäure keine bestimmbaren Mengen von Arsen aus arsensäurehaltiger Flüssigkeit in das Destillat übergehen. Im Rückstand wurden 0,11125 und 0,11065 Grm. AsO_3 gefunden. Auch nach Mischung von Arsensäure und arseniger Säure wurden Resultate erhalten, deren Differenzen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Ferner ist noch festgestellt worden, dafs das Arsen in arsens. Ammoniak-Magnesia nach der Reduction mit schwefliger Säure hinreichend genau als Sulfür bestimmt werden kann.

Fuchsin wurde demgemäfs mit Schwefelsäure und Kochsalz destillirt und das Arsen im Destillat mit Schwefel-

Trennung der beiden Säuren des Arsens.

wasserstoff gefällt. Der Destillationsrückstand wurde mit schwefliger Säure reducirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch alles Arsen abgeschieden wird, wie die Prüfung des Filtrats im Marsh'schen Apparat bewies. Der schmutzig-violette Niederschlag ist nach dem Auswaschen durch chlors. Kali und Salzsäure gelöst und die gebildete Arsensäure mit Magnesiamischung gefällt worden. Da aber das Arsendoppelsalz nicht farblos zu erhalten war, wurde dasselbe in Schwefelsäure gelöst, mit schwefliger Säure behandelt und das Arsen als Sulfür bestimmt. In einer Fuchsinprobe wurden auf diese Weise nach Versuch I 2,045 pC. AsO_3 und 8,121 pC. AsO_5, nach Versuch II 2,102 pC. AsO_3 und 7,066 pC. AsO_5 erhalten, während ein Fuchsin von anderer Herkunft in Versuch I 0,697 pC. AsO_3 und 4,803 pC. AsO_5, in Versuch II 1,309 pC. AsO_3 und 4,138 pC. AsO_5 ergab. (Rieckher schiebt die Differenz unter den einzelnen Versuchen auf die von der Herstellungsweise herrührende Ungleichartigkeit der Präparate, berücksichtigt jedoch die wahrscheinliche Einwirkung mehr oder minder reinen Fuchsins auf Arsensäure während des Erhitzens mit Schwefelsäure und Kochsalz nicht. *F. R.*)

Kohlensäurebestimmung.

J. Gottlieb (1) ersetzt bei Kohlensäurebestimmungen nach Pettenkofer's (2) Methode das Curcumapapier durch Lackmustinctur. Bei Anwendung des ersteren erleidet die Genauigkeit einen merklichen Abbruch, wenn die Herstellung desselben nicht mit der gröfsten Vorsicht geschah und somit das Papier nicht den höchst möglichen Grad von Empfindlichkeit zeigt. Ferner ist man gegen Ende der Titrirung genöthigt, nach jedem Säurezusatz eine Prüfung vorzunehmen, wodurch der Abschlufs der Bestimmung verzögert und die Gefahr herbeigeführt wird, dafs die Koh-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 363; N. Rep. Pharm. XVIII, 677; J. pr. Chem. CVII, 488; Chem. Centr. 1869, 749; Zeitschr. anal. Chem. IX, 251; Chem. News XX, 251. — (2) Jahresber. f. 1860, 615.

Kohlensäure-bestimmung.

lensäure der Luft eine kleine Menge Baryt sättigt und der Bestimmung mittelst Oxalsäure entzieht.

Zur Bereitung geeigneter Lackmustinctur werden die käuflichen Lackmusstückchen zuerst so lange mit 85procentigem Weingeist ausgezogen, bis dieser sich nur noch wenig violett färbt. Dadurch wird ein Farbstoff entfernt, welcher durch Alkalien keine wesentliche Veränderung erleidet. Dann wird der ungepulverte Lackmus mit Wasser behandelt, die filtrirte Lösung des blauen Pigmentes zum Theil verdünnt und tropfenweise so lange mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, bis sie eine weinrothe Farbe angenommen hat, wonach man mit noch unveränderter blauer Lösung vorsichtig die blaue Färbung der gerötheten Flüssigkeit wieder herstellt. Zur richtigen Beurtheilung der Farbe mufs eine kleine Portion mit ziemlich viel Wasser verdünnt werden; ein Tropfen der nach Pettenkofer's Vorschrift bereiteten Oxalsäurelösung wandelt die noch immer entschieden blaue Färbung in eine weinrothe um.

Für die Titrirung der Barytlösungen ist eine Verdünnung derselben auf das sechs- bis achtfache Volumen erforderlich, da concentrirtere die Abscheidung einer Verbindung des Lackmuspigmentes mit Baryt veranlassen. Verdünnte Lösungen bieten auch den Vortheil dar, den oxals. Baryt fast vollständig in Lösung zu halten, wodurch die Beurtheilung der Färbungen ungemein erleichtert wird.

Man wendet nur so viel von der empfindlich gemachten Lackmustinctur an, dafs die Flüssigkeit deutlich blau gefärbt erscheint und titrirt, bis dieselbe eine weinrothe Farbe angenommen hat, welche nach kurzem Umrühren nicht mehr in Blau zurückkehrt. Vergleichende Versuche, in welchen der Gehalt eines Barytwassers durch Titrirung und durch Fällung mittelst Schwefelsäure bestimmt wurde, ergaben, dafs in je 50 CC. nach letzterem Verfahren 0,004 Grm. schwefels. Baryt weniger gefunden wurden (0,3115 bis 0,3126 Grm.), als sich nach ersterem berechnen (0,3161

Grm.). Gottlieb schreibt diesen Verlust der allerdings geringen Löslichkeit des schwefels. Baryts in verdünnter Salzsäure zu.

Kohlenstoff im Roheisen.

Eine von F. Wöhler herrührende Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen mit Hülfe von Chlorgas, welche auf der Umwandlung des Eisens in Eisenchlorid bei schwacher Rothgluth und Verbrennung des zurückbleibenden Kohlenstoffs im Sauerstoffstrom nach dem üblichen Verfahren beruht, ist von R. Fresenius (1) nach der Beschreibung von Ed. G. Tosh (2) veröffentlicht worden.

A. H. Elliott (3) benutzte eine Methode der Gesammtkohlenstoffbestimmung, welche von der Ullgren'schen (4) nur darin abweicht, dafs das bei der Lösung des Eisens mittelst Kupfervitriol abgeschiedene Kupfer vor der Verbrennung der Kohle durch Chromsäurelösung mit Hülfe von Kupferchlorid entfernt wird.

N. Fedorow (5) wendete das Berzelius'sche Verfahren an, bediente sich aber statt des Kupferchlorids einer Lösung von je 20 Th. Kupfervitriol und Kochsalz in 100 Th. Wasser, welche nicht, wie das Chlorid, Anlafs zur Abscheidung von Kupferchlorür geben kann, da dieses mit Chlornatrium eine lösliche Doppelverbindung bildet.

Die von V. Eggertz vor sechs Jahren (6) gegebene Beschreibung eines colorimetrischen Verfahrens zur Bestimmung des im Roheisen und Stahl chemisch gebundenen Kohlenstoffs wird in einigen Zeitschriften (7) wiederholt.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 401; Chem. Centr. 1870, 529. — (2) Jahresber. f. 1867, 849; J. pharm. [4] XI, 352 Anmerk. — (3) Chem. Soc. J. [2] VII, 182; Zeitschr. Chem. 1869, 416; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 165; Chem. News XIX, 152; Zeitschr. anal. Chem. IX, 410; Bull. soc. chim. [2] XIII, 49; Dingl. pol. J. CXCV, 91; J. pharm. [4] XI, 351. — (4) Jahresber. f. 1862, 557. — (5) Zeitschr. Chem. 1869, 16; J. pharm. [4] IX, 319. — (6) Jahresber. f. 1863, 690. — (7) Chem. News XX, 65; Dingl. pol. J. CXCIV, 116.

Feuchtigkeitsaufnahme amorpher Kieselsäure.

A. Souchay (1) wurde durch eine Mittheilung von G. Lippert veranlafst, die von Diesem beobachteten hygroscopischen Eigenschaften der amorphen Kieselsäure näher zu untersuchen. Ein aus Wasserglas dargestelltes reines Präparat wurde in 3 Theile getheilt, von welchen der erste schwach geglüht, der zweite der stärksten Hitze, die mit der Bunsen'schen Gasflamme hervorgebracht werden konnte, ausgesetzt, der dritte über dem Gebläse stark geglüht wurde. Im offenen Tiegel der Luft ausgesetzt nahm Portion I, 3,8455 Grm. wiegend, in 5 Minuten um 0,005 Grm., in 15 Minuten um 0,00855 Grm., in 25 Minuten um 0,01 Grm., in einer Stunde um 0,0195 Grm., in 1$^1/_2$ Stunden um 0,0295 Grm. an Gewicht zu. In 24 Stunden wurden 0,088 Grm. Feuchtigkeit aufgenommen, in 48 Stunden 0,1608 Grm., in 72 Stunden 0,2025 Grm. Erst nach ungefähr 14 Tagen zeigte sich das Gewicht constant; die Gewichtszunahme betrug im Ganzen 0,553 Grm. oder auf 100 Th. Kieselsäure 14,38 Th. Portion II wog 1,2780 Grm. und nahm in 24 Stunden um 0,0128 Grm., in 48 Stunden um 0,0215 Grm. zu. Nach vier Tagen blieb das Gewicht constant 1,3035 Grm., oder 100 Th. Kieselsäure hatten 2,00 Th. Wasser aufgenommen. Portion III, 5,532 Grm., wog nach $^3/_4$-stündigem Stehen an der Luft 5,533 Grm., nach 24 Stunden 5,5346 Grm., nach mehreren Tagen constant 5,537 Grm. 100 Th. Kieselsäure hatten also 0,09 Th. Wasser angezogen. Schwach geglühtes Quarzpulver zeigte nach wochenlanger Einwirkung feuchter Luft keine Gewichtsänderung. Da demnach die Hygroscopicität der amorphen Kieselsäure mit steigender Stärke des Glühens abnimmt, ergiebt sich für quantitative Bestimmungen als Regel, dafs die Kieselsäure vor der Wägung einer möglichst hohen Temperatur ausgesetzt und dann vor der Einwirkung feuchter Luft geschützt werden mufs.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 425; Zeitschr. Chem. 1870, 274; Bull. soc. chim. [2] XIII, 509.

Silicat-analyse.

Nevil Story-Maskelyne (1) benutzt zur Analyse durch Salzsäure nicht aufschliefsbarer Silicate eine Platinretorte von 30 CC. Inhalt, deren Tubulaturen es ermöglichen, mittelst Fluorwasserstoffsäure die Zersetzung so vorzunehmen, dafs alles gebildete Fluorsilicium durch einen Wasserstoffstrom in mit Ammoniak gefüllte Vorlagen übergeleitet wird. Nach dem Einbringen der Substanz werden alle Verschlüsse mit Guttaperchafirnifs lutirt, 32 procentige wässerige Flufssäure zugegeben, und erst auf dem Wasserbade, dann im Paraffinbad erwärmt, bis die Temperatur 150° erreicht. Nach dem Abkühlen der Retorte wird das Verfahren unter Erneuerung des vorgelegten Ammoniaks mit frisch zugefügter Flufssäure wiederholt, und zwar so oft, bis sich keine Flocken von Kieselsäure mehr bilden (bei 0,5 Grm. Silicat drei- bis viermal). Dann werden 0,75 CC. Schwefelsäure eingegossen und die beim Erhitzen entwickelte Flufssäure im Wasserstoffstrom abdestillirt. Die ammoniakalischen Flüssigkeiten aus der Vorlage werden gemeinschaftlich in einer Platinschale unter Umrühren auf dem Wasserbade eingedampft, bis alle Kieselsäure in Lösung gegangen ist, also das Fluorammonium beginnt saure Reaction anzunehmen; dann wird ein kleiner Ueberschufs von Chlorkalium und ein der vorhandenen Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen von absolutem Alkohol zugegeben. Das gefällte Kieselfluorkalium wird nach 24 Stunden filtrirt, mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die in der Retorte verbliebenen Sulfate werden auf gewöhnliche Weise analysirt.

Ch. A. Avery (2) findet, dafs dem Feldspath oder Glas ähnliche Silicate, so wie Kieselsäure nach Zusatz der einfachen Fluorverbindungen oder Fluordoppelsalze von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 147; Zeitschr. anal. Chem. IX, 380. — (2) Chem. News XIX, 270.

Silicatanalyse. Natrium, Baryum, Aluminium oder Blei und Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure selbst bei Gegenwart des vierfachen Volumens Wasser in der Kälte vollständig zersetzt werden. Starke Salpetersäure veranlafst völlige Lösung in wenigen Stunden. Da der Verlust an Kieselsäure sehr gering ist, können alle Bestandtheile eines Silicats in derselben Portion bestimmt werden, wenn man eine Fluorverbindung anwendet, deren Metall in dem Silicat nicht vorhanden ist. Am geeignetsten erscheinen Fluorbaryum und Fluorblei, da das Ammoniaksalz nur schwer frei von Sulfat zu erhalten ist, und durch dieses leicht Anlafs zur Bildung unlöslicher Verbindungen giebt. Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure und ähnliche wirken ebenfalls, aber langsamer als die erwähnten Säuren. Eine gröfsere Versuchsreihe wird in Aussicht gestellt.

Auffindung von Metallspuren. J. A. Wanklyn und E. Th. Chapman (1) veröffentlichen eine vorläufige Notiz über ein Verfahren, welches, dem Nefsler'schen (2) für Ammoniak ähnlich, erlaubt, vermöge der durch Schwefelwasserstoff hervorgerufenen Färbung kleine Mengen von Metallen in Trinkwasser zu ermitteln.

Nachweisung von Natron. J. Janssen (3) wendet für die spectralanalytische Ermittelung des Natrons eine leuchtende Flamme an und bringt die zu prüfende Substanz in einen mehr oder weniger hellen Theil derselben, je nachdem die Linie D mehr oder weniger gut sichtbar wird. Er geht davon aus, dafs der Ueberflufs an leuchtenden Strahlen das Sichtbarwerden der Natriumlinie durch Staub oder andere Zufälligkeiten zu verhindern habe, da diese nie im Spectrum hinreichend hell leuchtender Flammen beobachtet werde. Er glaubt, diese Methode der Abschwächung eines Linienspectrums durch die gröfsere oder geringere Helligkeit eines gleich-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 80. — (2) Jahresber. f. 1856, 410. — (3) Instit. 1869, 398; Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 68; Chem. Centr. 1870, 36.

zeitig gesehenen continuirlichen zu quantitativen Analysen verwenden zu können.

Reaction auf Aetznatron.

C. Müller jun. (1) fand, dafs eine sehr verdünnte Lösung von übermangans. Kali (1 : 10000) durch Natronhydrat augenblicklich grün gefärbt wird, während dieselbe bei Zusatz von reinem kohlens. Natron roth bleibt. Er glaubt diese Reaction zur Erkennung von Aetznatron in käuflicher Soda benutzen zu können; 0,2 pC. des ersteren zu reiner Soda gemischt veranlafsten noch deutliche Grünfärbung. Das Reagens ist auf Kali weniger empfindlich, so dafs durch dasselbe Kali und Natron einigermafsen unterschieden werden können. Aetzstrontian färbte die Lösung stark blau, jedoch nur vorübergehend, Chlorcalcium und salpeters. Kalk entfärbten augenblicklich, eben so unterschwefligs. Natron, während alle übrigen Salze der Alkalien und alkalischen Erden keinen Farbenwechsel veranlafsten.

Dafs diese Beobachtungen zwar richtig sind, aber falsch interpretirt werden, geht aus der bekannten Thatsache hervor, dafs reines Kali und Natron keine Farbenänderung des übermangans. Kali's bewirken (2). Die Bildung von Mangansäure ist entweder auf die gleichzeitige Gegenwart von Schwefelnatrium (3) oder von organischer Substanz zurückzuführen. F. Mohr (4) hat letzteren Fall eingehend, mit Bezug auf die Versuche von Phipson und von Aschoff (5), erörtert.

Analyse der Rohsoda.

F. Jean (6) verwirft das übliche Titrirverfahren für Rohsoda, welches bei Gegenwart von Schwefelnatrium

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 92; Dingl. pol. J. CXCIV, 451; Zeitschr. anal. Chem. IX, 277. — (2) Vgl. E. Bohlig, Zeitschr. anal. Chem. IX, 277 und N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 80 aus Polyt. Notizbl. XXV, 65. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 218. — (4) Zeitschr. anal. Chem. IX, 43. — (5) Jahresber. f. 1860, 166 u. 167. — (6) Moniteur scientif. XI, 1005; Bull. soc. chim. [2] XII, 493; Chem. News XX, 215.

Analyse der Rohsoda.

fehlerhafte Resultate giebt. Er schlägt vor, die wässerige Sodalösung durch Chlorbaryum zu fällen, den Niederschlag zu trocknen und zu wägen, dann durch Salzsäure das für die Berechnung dienende Carbonat zu entfernen und den ungelöst bleibenden schwefels. Baryt vom Gesammtgewicht in Abzug zu bringen. Soll der Gesammtgehalt an Soda und Aetznatron oder letzteres allein bestimmt werden, so leitet Er ferner über einen Gramm bei 120⁰ zur Ermittelung des Wassergehalts getrockneter Substanz, welche sich in einer Röhre befindet, eine halbe Stunde lang einen Strom trockener Kohlensäure, erhitzt dann auf 110⁰, um die überschüssige Kohlensäure zu entfernen, und verfährt nun wie angegeben. Die Differenz beider Versuche giebt die dem Natronhydrat äquivalente Menge kohlens. Baryt. Mit Hülfe einer Titrirung lassen sich noch die Elemente für die Berechnung des Schwefelnatriumgehalts finden.

Titriren gefärbter alkalischer Flüssigkeiten.

A. Strohl (1) hat das von Al. Müller (2) angegebene Verfahren der Titrirung gefärbten Essigs auf die Alkalimetrie übertragen. Er setzt zu der zu untersuchenden Flüssigkeit 0,1 Grm. geschmolzenes essigs. Natron und titrirt dann mit Normalschwefelsäure unter Anwendung des Müller'schen Apparats. Das Ende der Titrirung wird an der Rothfärbung erkannt, welche beim Kochen entweichende Essigsäuredämpfe blauem Lackmuspapier ertheilen. Versuche ergaben, daſs 1 CC. Schwefelsäure erforderlich ist, um eine genügende Menge Essigsäure frei zu machen, und diese Quantität wird jedesmal von der im ganzen gebrauchten Säure in Abzug gebracht.

Löthrohrreactionen auf Kalium und Natrium.

W. A. Roſs (3) hat Seine Versuche mit dünnen Boraxbläschen (4) fortgesetzt und gefunden, daſs die Krystallisationen auf denselben ausschlieſslich der atmosphäri-

(1) J. pharm. [4] IX, 269; Dingl. pol. J. CXCIII, 175; Zeitschr. anal. Chem. IX, 125. — (2) Jahresber. f. 1856, 752. — (3) Chem. News XX, 78 u. 211. — (4) Jahresber. f. 1867, 824.

Löthrohr-reactionen auf Kalium und Natrium.

schen Feuchtigkeit ihre Entstehung verdanken. Er stellte nun Bläschen von reiner Borsäure her und bemerkte, daſs diese nach kurzer Zeit ein bläulich-weiſses Irisiren und Perlmutterglanz zeigten. Diese Opalescenz trat aber nicht ein, wenn Natron in solcher Menge zugesetzt wurde, daſs Borax entsteht, während Kali dieselbe nicht verhindert. Nach Ausführung einer gröſseren Versuchsreihe glaubt Roſs, in einer Zahl von Mineralien das Kali neben Natron und anderen Bestandtheilen dadurch nachweisen zu können, daſs mit denselben erhitzte dünn ausgeblasene Borsäureperlen in spätestens 20 Minuten Opalescenz annehmen. Er beobachtete ferner, daſs Kobaltoxydul von Borsäure allein nicht aufgelöst wird, während Alkalien die Bildung eines blauen Glases veranlassen, welches bei Gegenwart von Kali violettblau, von Natron allein bei Anwendung genügender Mengen rein blau gefärbt ist. Wegen der zahlreichen Versuche mit anderen Substanzen müssen wir auf das Original verweisen.

Alkalimetrie.

E. Fleischer (1) bespricht ausführlich die Vorzüge von Salzsäure und Ammoniak gegenüber anderen Säuren und Basen bei volumetrischen Analysen. Er empfiehlt erstere zur Bereitung von Normalsäurelösung wegen ihrer leichten Darstellbarkeit in reinem Zustande, ihrer Unveränderlichkeit, ihrer geringen Flüchtigkeit in der Siedehitze bei genügender Verdünnung (mit dem vierfachen Volumen Flüssigkeit), ihrer Fähigkeit, mit Alkalien und alkalischen Erden lösliche Salze zu bilden und der Leichtigkeit, den Gehalt durch Versuche mit reinem kohlens. Kalk oder mit Silberlösung zu controliren. Das Ammoniak nimmt weniger leicht als andere caustische Lösungen Kohlensäure aus der Luft auf, ist leichter rein zu erhalten als Aetzkali und hält sich lange Zeit fast unverändert, vorausgesetzt, daſs seine Lösung in halb normaler Stärke hergestellt und vor Tem-

(1) Chem. News XX, 303; Zeitschr. anal. Chem. IX, 70.

Alkalimetrie. peraturen über 25° geschützt wird. Da aber heifse Lösungen neutraler Ammoniaksalze den blauen Lackmusfarbstoff in ähnlicher Weise verändern, wie Kohlensäure, so müssen alle Titrirungen mit Ammoniak in der Kälte geschehen. Nach dem Austreiben der Kohlensäure aus Carbonaten durch Kochen mit Säureüberschufs kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser, und erhält dann mit halb normalem Ammoniak eben so sichere Resultate, wie mit Zehntel-Lösungen. Bei der Bestimmung der Säure in Metallsalzen wird die Fällung durch Normalkalilauge bewerkstelligt und deren Ueberschufs, nach Uebersättigen eines aliquoten Theiles vom Filtrat mit Salzsäure, und Erhitzen durch Ammoniak ermittelt.

Alkalimetrische Grade. J. Pattinson (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Decroizille'schen Grade nicht mit den gewöhnlichen alkalimetrischen verwechselt werden dürfen, wie diefs häufig geschieht, da sie nur angeben, wie viel Theile Schwefelsäure-Monohydrat (SO_3HO) von 100 Theilen der untersuchten Substanz neutralisirt werden. Ferner liegt den Usancen des englischen Sodahandels zufolge, nach welchen den Fabrikanten nur ganze Grade, nicht deren Bruchtheile bezahlt werden, der englischen Sodaprobe das Atomgewicht 32 für Natron zu Grunde, nicht das sonst allgemein als richtig anerkannte $NaO = 31$. Die in Frankreich üblichen Gay-Lussac'schen Grade basiren dagegen auf dem letzteren. Es entsprechen also 31 pC. Natron (Grade nach Gay-Lussac) 53 pC. kohlens. Natron (deutschen Graden), 31,41 englischen Graden und 49,00 Graden nach Decroizille. Bezüglich der Tabelle, welche Pattinson nach diesen Daten für alle zwischen 30 und 78 liegenden halben Procente Natron berechnet hat, müssen wir auf das Original verweisen, welches auch eine Vergleichung

(1) Chem. News XIX, 111; Dingl. pol. J. CXCIV, 47; Chem. Centr. 1870, 78; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. IX, 374.

der französischen und englischen chlorimetrischen Grade (erstere = Liter Chlorgas aus 1000 Grm. Chlorkalk darstellbar, letztere = Gewichtsprocente wirksamen Chlors) enthält.

Nachweisung von Lithion.

St. D. Poole (1) weist das Lithion in Silicaten durch Erhitzen derselben mit dem als leicht schmelzbar bekannten Gemenge von 1 Th. reinem Flufsspath mit 2 Th. krystallisirtem Gyps nach. Dieses giebt für sich allein nur eine sehr schwache dunkelrothe Flammenfärbung, veranlafst aber, dafs die characteristischen Farben, welche Alkalien und andere Substanzen den Flammen ertheilen, sich in schöner und sicherer Weise zeigen. How (2) bemerkt hierzu, dafs bors. Verbindungen nach Zusatz dieser Mischung die Flamme weit weniger färben, als wenn sie für sich allein erhitzt werden.

Bestimmung des Kalks.

A. Cossa (3) veröffentlicht eine Reihe von Belegen für die von Fritzsche (4) empfohlene Methode der Bestimmung des Kalks als Aetzkalk. Bezüglich der Trennung von Kalk und Magnesia bestätigt Er die von Fresenius (5) angestellten Versuche.

E. Glasel (6) fällt den Kalk aus Phosphoriten durch Schwefelsäure in alkoholischer Lösung, schmilzt dann den Niederschlag mit kohlens. Natron, trennt den Kalk von mit niedergerissenem Eisenoxyd und Thonerde und bestimmt ihn als kohlensauren.

Bestimmung von Baryt, Strontian und Kalk.

E. Fleischer (7) fällt die drei alkalischen Erden gemeinschaftlich durch kohlens. Ammoniak und Ammoniak unter Zusatz von essigs. Natron (um die theilweise Lösung der Carbonate durch Salmiak oder salpeters. Ammoniak

(1) Aus Scientific American durch Dingl. pol. J. CXCI, 82; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 456. — (2) Chem. News XX, 241; Zeitschr. Chem. 1870, 52; Chem. News XX, 167. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 141. — (4) Jahresber. f. 1864, 701. — (5) Jahresber. f. 1868, 872. — (6) Verhandl. geolog. Reichsanst. 1869, 67. — (7) Chem. News XIX, 290; Zeitschr. anal. Chem. IX, 97.

zu verhüten und das Mitfallen von Magnesia zu verhindern) aus verdünnter Lösung, filtrirt nach kurzem Erhitzen in der Kälte, trocknet und wägt. Er löst darauf den Niederschlag in Normalsalzsäure und titrirt den Ueberschufs von letzterer nach dem Austreiben der Kohlensäure mit halbnormalem Ammoniak. Die Lösung wird mit zweifach-chroms. Kali und Ammoniak im Ueberschufs versetzt, der chroms. Baryt abfiltrirt und ausgewaschen und mit Hülfe von Chromsäure (?) und titrirter Eisenvitriollösung sein Barytgehalt ermittelt. Wegen der von Fleischer eingeführten Art der Berechnung müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Trennung von Kalk und Magnesia.

H. Oeffinger (1) bringt die salzs. Lösung von Kalk und Magnesia in ein an seinen Enden aufwärts gebogenes Verbrennungsrohr und leitet durch dasselbe einen langsamen Strom getrockneter, von Kohlensäure befreiter Luft. Durch allmälig verstärktes Erhitzen wird Anfangs Wasser und Salzsäure, schliefslich bei anhaltendem Glühen Chlor ausgetrieben und Wasser nimmt jetzt aus dem Rückstande Chlorcalcium auf, während Magnesia ungelöst zurückbleibt. Ersteres wird nach Zusatz von Salmiak mit kohlens. Ammoniak gefällt, letztere in Salzsäure gelöst und als pyrophosphors. Magnesia bestimmt. Doch verliert Chlormagnesium in trockener Luft sein Chlor nicht vollständig, und Oeffinger schreibt deshalb zur Entfernung der letzten Spuren von Magnesia aus dem Kalk eine zweimalige Fällung desselben vor.

Bestimmung von Mangan.

E. Prior (2) zeigt, dafs sowohl einfach-, wie doppelt-kohlens. Alkalien aus den Lösungen von Manganoxydulsalzen neutrales kohlens. Manganoxydul fällen, nicht basisches Salz, wie vielfach angegeben wird. Auch der durch

(1) Aus Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1868, 265 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 456. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 428; Zeitschr. Chem. 1870, 274.

Bestimmung von Mangan.

kohlens. Natron erzeugte Niederschlag, welcher durch Luftzutritt theilweise oxydirt wird, enhält (nach Abzug des aus der mit Salzsäure entwickelten Chlormenge berechneten Manganoxyduloxyds) auf 1 Aeq. Manganoxydul 1 Aeq. Kohlensäure.

A. Classen (1) fand, dafs Mangan aus stark salmiakhaltiger Lösung durch altes goldgelb gewordenes Schwefelammonium nicht gefällt wird. Er stellte deshalb eine gröfsere Reihe von Versuchen an, aus welchen sich folgende Schlüsse ergeben : 1) Salmiak befördert die Fällung des Mangans bei Anwendung von Einfach-Schwefelammonium. Ein sehr grofser Ueberschufs von Salmiak verzögert jedoch die quantitative Abscheidung der Zeitdauer nach erheblich. 2) Caustisches Ammoniak neben Salmiak verlangsamt ebenfalls die Ausfällung; je mehr Ammoniak vorhanden, je weniger Salmiak ist erforderlich die gleiche Verzögerung hervorzubringen. Ein gröfserer Ueberschufs von Ammoniak kann bewirken, dafs das Mangan nicht mehr quantitativ gefällt wird. 3) Durch Mehrfach-Schwefelammonium wird das Mangan vollständig niedergeschlagen; ein grofser Ueberschufs an Salmiak verzögert auch hier die Ausfällung der Zeitdauer nach. 4) Sind freies Ammoniak und Salmiak zugegen, so erfolgt die Abscheidung des Mangans unvollständig, kann sogar gänzlich verhindert werden. Es ergiebt sich hieraus als Regel, dafs bei Schwefelmanganfällungen ammoniakfreies Einfach-Schwefelammonium zu verwenden und jeder Ueberschufs an Salmiak und Ammoniak zu vermeiden ist.

How (2) hat Versuche angestellt über die Fällbarkeit des Mangans als Schwefelmetall bei Gegenwart von Oxalsäure, Weinsäure und Citronsäure. Wird eine Mangan-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 370; Zeitschr. Chem. 1870, 285; Chem. Centr. 1870, 530. — (2) Chem. News XIX, 137; Zeitschr. Chem. 1869, 414; Zeitschr. anal. Chem. IX, 382; Bull. soc. chim. [2] XIII, 48.

Bestimmung von Mangan.

chlorürlösung mit viel Oxalsäure und Ammoniak, aber wenig Schwefelammonium versetzt, so erscheinen bald Nadeln von oxals. Mangan; es entsteht kein Schwefelmetall. Ist Salmiak zugegen, so fällt nach kurzer Zeit ein Gemenge von Sulfür und oxals. Salz. Wird letzteres für sich allein in verdünnter Salzsäure gelöst, oxals. Ammoniak und Schwefelammonium zugefügt, so bilden sich Krystalle beim Stehen, welche wahrscheinlich ein Doppelsalz sind. Die Lösung des schwefels. Manganoxyduls wird durch Oxalsäure rascher und reichlicher gefällt als die des Chlorürs; es scheint das Oxalat in verdünnter Schwefelsäure weniger leicht löslich zu sein als in Salzsäure. Concentrirte Lösungen von Weinsäure und Citronsäure verhindern in ammoniakalischer Flüssigkeit die Fällung des Manganchlorürs durch Schwefelammonium, alle anderen Metalle der Schwefelammoniumgruppe werden aber durch solche Mischungen sofort oder nach kurzer Zeit niedergeschlagen. Bei Anwendung von Kali und Schwefelkalium wird die Fällung nur durch Citronsäure verhindert, nicht durch Weinsäure und Oxalsäure (1).

Prüfung des Braunsteins.

E. F. Teschemacher und J. Denham Smith (2) weisen nach, daſs die fast regelmäſsig bei der Analyse von Braunstein durch Anwendung verschiedener Methoden sich ergebenden Differenzen von einem Gehalt an Magneteisen herrühren. Eine härtere Sorte ergab z. B. bei der Bestimmung nach der Fresenius-Will'schen Oxalsäuremethode 71,5, durch Titrirung unter Anwendung eines Eisenoxydulsalzes aber nur 70,5 pC. Superoxyd. Nachdem mit einem Magneten die Eisenverbindung ausgezogen war,

(1) J. Spiller, Chem. News XIX, 166 erinnert daran, daſs Er schon vor 12 Jahren die bei Gegenwart von Weinsäure und Citronsäure eintretenden Reactionen ausführlich beschrieben hat. Vgl. Jahresber. f. 1857, 569. — (2) Aus einem London 16. Juni 1869 datirten Memorandum in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 509; Zeitschr. Chem. 1870, 287.

Prüfung des Braunsteins.

lieferte die erste Methode 72,5, die zweite 72,25 pC. Bei der Prüfung anderer Braunsteinsorten zeigte sich, dafs die Intensität der magnetischen Eigenschaften stets mit der Härte zunahm; dem entsprechend wuchsen ebenfalls die Differenzen zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungsmethoden. Der mit dem Magneten ausgezogene Theil entwickelte mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff unter Bildung von Eisenvitriol und mufste daher metallisches Eisen sein, welches von den Zerkleinerungsapparaten abgerieben war; sein Betrag erwies sich jedoch als zu unbedeutend, um auf die Resultate Einflufs zu üben. Da nun ein Theil des Superoxyds zur Oxydation des vorhandenen Magneteisens in Anspruch genommen wird, also technisch nicht nutzbar gemacht werden kann, so halten Teschemacher und Smith die Prüfung mit Eisenoxydulsalz für vorzugsweise zur Bestimmung des Handelswerthes geeignet.

F. Mohr (1) tritt dieser Schlufsfolgerung bei, sagt aber, dafs in rheinischen Braunsteinen Magneteisen noch nicht vorgekommen oder beachtet sei und hält deshalb eine Auswahl unter den Methoden nur dann für angezeigt, wenn die Erze auf eine astatische Magnetnadel wirken. Er empfiehlt besonders die Destillation des Braunsteins mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium und Bestimmen des Jods mit $^1/_{10}$ unterschwefligs. Natron, da bei dieser Methode der Vorgang derselbe sei, wie bei der Chlorbereitung in den Fabriken.

E. Sherer und G. Rumpf (2) wurden hierdurch veranlafst, die sämmtlichen (?) bekannten Methoden der Braunsteinprüfung einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Als Material diente ein amerikanischer Braun-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 314. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IX, 46; Chem. News XX, 302; Zeitschr. Chem. 1870, 478; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 211.

Prüfung des Braunsteins.

stein. Derselbe ergab nach der Methode von Fresenius und Will 63,49 bis 63,53 pC. Manganhyperoxyd. Acht Versuche wurden so angestellt, dafs eine abgewogene Menge Clavierdraht in einem stets mit Kohlensäure gefüllten Kolben in Salzsäure gelöst, der Braunstein mittelst eines Röhrchens hineingebracht und bis zu dessen vollständiger Zersetzung gekocht wurde, worauf nach dem Erkalten die Titrirung mit chroms. Kali geschah. Die Resultate schwankten zwischen 61,39 und 62,54 pC. Dann wurden abgewogene Mengen Braunstein mit rauchender Salzsäure in einem Kölbchen erhitzt und das entwickelte Chlor in verdünnte Kalkmilch geleitet. Titrirungen mit arseniger Säure nach Penot gaben in sieben Versuchen zwischen 58,15 und 63,39 pC. liegende Resultate. Drei Versuche nach Bunsen's Methode ausgeführt (es wurde nach Mohr's Modification das freigewordene Jod mit unterschwefligs. Natron titrirt) lieferten 62,73 bis 62,76 pC. Manganhyperoxyd. Nur die erste und die letzte Methode zeigen also genügend übereinstimmende Resultate, die letzte allein giebt aber den wahren Handelswerth. Es wurde nicht für nöthig erachtet, Eisenoxydulverbindungen in dem geprüften Braunstein zu suchen, da durch eine besondere Probe festgestellt war, dafs ein gröfserer Zusatz von metallischem Eisen (1,4706 Grm. auf 2,4745 Grm. Braunstein) ohne Einflufs auf das Resultat der Fresenius-Will'schen Methode ist. Doch wollen Sherer und Rumpf weiter untersuchen, ob Eisen und dessen Oxydulverbindungen der einzige Grund für die bei Anwendung dieser Methode gemachten zu hohen Befunde sind. Sie geben an, dafs bei dem auf der Oxydation von Eisenoxydul beruhenden Verfahren häufig unzersetzter Braunstein an die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben werde, wo das entstehende Chlor keine Gelegenheit findet auf das Eisensalz zu wirken. Ein Versuch ergab in der That, dafs die während der Reaction vom Kohlensäurestrom fortgeführten Gase im Stande waren, von einer

zweiten Portion Eisenchlorür eine 2 pC. Manganhyperoxyd entsprechende Menge zu oxydiren. Sie halten ferner den Gebrauch von Eisenoxydulsalzen wegen der Schwierigkeit, dieselben frei von Eisenoxyd und von Feuchtigkeit bereit zu halten, für unzulässig. Bezüglich der Absorption des Chlors durk Kalkmilch wurde noch versucht, der schon bei 40° beginnenden Bildung von chlors. Kalk durch Abkühlung mittelst Glaubersalz und Salzsäure vorzubeugen, jedoch ohne allen Erfolg.

Prüfung des Braunsteins.

Sherer und Rumpf kommen auf Bunsen's Methode, als die schärfste und einfachste zurück. Es scheint ihnen jedoch nicht räthlich, weniger als 1/2 Grm. Braunstein zu jedem Versuch zu verwenden, weshalb sie die erhaltene Lösung von Jod in Jodkalium auf 250 CC. bringen und von diesen 50 titriren. Sie heben hervor, daſs es unbedingt nothwendig ist, sofort nach Beendigung der Chlorentwickelung die Bestimmung des Jods vorzunehmen, da sich die Resultate nach längerer Zeit durch Zersetzung von Jodwasserstoffsäure ändern. Nach 24 Stunden wurden 2 pC. Manganhyperoxyd entsprechende Mengen von Jod mehr gefunden, als vorher.

Die Arbeit schlieſst mit dem Vorschlag, den Gehalt des Braunsteins für die Folge in chlorometrischen Graden anzugeben, weil diese ein directer Ausdruck des Resultates der brauchbaren analytischen Methoden sind und ferner eine Uebereinstimmung mit der für Chlorkalk üblichen Bezeichnungsweise ermöglichen.

Trennung von Mangan und Magnesia.

A. Damour (1) wendete bei der Analyse des Jakobsits folgendes Verfahren an. Er bestimmte zuerst den Gewichtsverlust bei der Reduction im Wasserstoffstrom, um die Menge des im Eisenoxyd und Manganoxyd enthaltenen Sauerstoffs (mit Ausnahme des im Manganoxydul zurückbleibenden) zu erfahren, löste den Rückstand in

(1) Compt. rend. LXIX, 168; Instit. 1869, 243.

Trennung von Mangan und Magnesia.

verdünnter Salpetersäure und fällte das Eisen nach dem Verdampfen der freien Säure und Zusatz von etwas kohlens. Natron mit essigs. Natron. Das Filtrat wurde mit Aetzkali gefällt und der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. Letzterer wurde dann in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und das Mangan durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd gefällt. Die Magnesia wurde durch Eindampfen und Glühen des Filtrats oder mit Hülfe von phosphors. Ammoniak bestimmt. Die Oxydation und Fällung des Mangans kann nach Damour auch durch ammoniakalische Lösungen von salpeters. Silber oder Kupfer geschehen, doch mufs dann das Filtrat von diesen Metallen wieder befreit werden.

Bestimmung des Eisens in Gufseisen.

Ch. Mène (1) vermifst in vielen Lehrbüchern die Angabe, dafs beim Auflösen des Gufseisens in Säuren auch Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen, welche eine Titrirung des Eisens durch übermangans. Kali völlig unmöglich machen. Er räth deshalb, durch Glühen alle organische Substanz zu zerstören, ehe die Eisenbestimmung vorgenommen wird.

Bestimmung des Nickeleisens in Meteoriten.

F. Pisani (2) benutzte die Messung des Wasserstoffvolumens, welches bei der Behandlung eines Meteoriten mit Salzsäure entwickelt wurde, zur annähernden Ermittelung des vorhandenen Nickeleisens in einem Falle, in welchem der grofse Gehalt an Magnetkies die Trennung durch den Magneten unausführbar machte. Auch wenn letztere möglich ist, glaubt Er diese Messung als Controle empfehlen zu können, da eine Verunreinigung des Metalls durch anhängendes Silicat unvermeidlich ist.

Titrirung von Eisenoxyd.

C. Balling (3) empfiehlt die von A. C. Oudemans (4)

(1) Compt. rend. LXVIII, 449; Instit. 1869, 57; J. pr. Chem. CVI, 383; Zeitschr. anal. Chem. IX, 127; Dingl. pol. J. CXCII, 171. — (2) Jahresber. f. 1868, 1044; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 508. — (3) Aus Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1869, Nr. 19 in Dingl. pol. J. CXCII, 410; Zeitschr. anal. Chem. IX, 99. — (4) Jahresber. f. 1867, 848.

Titrirung von Eisenoxyd.

angegebene Methode der Eisentitrirung. Er wägt von dem zu untersuchenden Eisenerz 2 Grm. ab, schliefst mit starker Salzsäure möglichst vollständig auf, oxydirt mit chlors. Kali und kocht, bis alles freie Chlor vollständig entwichen ist. Sodann wird die Lösung, wenn nöthig, filtrirt, auf $^1/_2$ Liter verdünnt, 100 CC. davon abgemessen und so viel Rhodankaliumlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt erscheint. Da eine zu grofse Menge Kupfersalz eine baldige Trübung der Eisenlösung veranlafst, welche die Schlufsreaction undeutlich macht, so löst Balling etwa 5 Grm. Kupfervitriol in $^1/_4$ Liter Wasser und verwendet von dieser Lösung zwei, höchstens drei Tropfen. Er stellt den Titer der Zehntel-Normallösung von unterschwefligs. Natron mit Hülfe von Jodlösung fest und läfst dieselbe Anfangs rasch zur Eisenoxydlösung zufliefsen, bis eine rothgelbe Farbe eintritt. Da die endliche Entfärbung bei weiterem Zusatz ganz plötzlich eintritt, also die Beendigung der Reduction leicht übersehen wird, so hat man sehr behutsam zuzutröpfeln, jedesmal umzuschwenken und einige Secunden zu warten. Man läfst der Probe einen schwach rothgelben Stich, der nach kurzer Zeit verschwindet, so dafs dann die Flüssigkeit ganz farblos erscheint. Der Versuch mufs wiederholt werden, da zuerst fast immer zu viel unterschwefels. Natron verbraucht wird. Obwohl in den seltensten Fällen bei zwei bis drei Titrirungen die Ablesungen übereinstimmen, so entsprechen die Differenzen doch nur 0,0011 Grm. Eisen, woraus sich für das angegebene Verfahren eine Maximalabweichung von 0,275 pC. berechnet.

Verbindungen von Chromoxyd und Magnesia.

W. R. Nichols (1) hat die Verbindungen von Chromoxyd und Magnesia näher untersucht, welche öfter zum Uebersehen der Anwesenheit von letzterer führen, da sie bei dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse durch Ammoniak oder Schwefelammonium abgeschieden

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 16; Zeitschr. Chem. 1869, 187.

Verbindungen von Chromoxyd und Magnesia.

werden und sich besonders durch ihre Unlöslichkeit in Kali- oder Natronlauge auszeichnen. Aequivalente Mengen von Chromalaun und schwefels. Magnesia wurden unter Zusatz von Salmiak in Wasser gelöst und mit einem kleinen Ueberschuſs von wässerigem Ammoniak behandelt. Der Niederschlag wurde in verdünnter kochender Salzsäure gelöst, die Lösung abgekühlt, mit einem Ueberschuſs von Aetznatronlösung versetzt und das jetzt Gefällte rasch abfiltrirt (da sich beim Stehen Chromoxyd aus den Lösungen in Alkalien abscheidet), dann ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus dem Filtrat wurde durch Kochen das gelöste Chromoxyd niedergeschlagen und ebenfalls gewogen. Als 1 Aeq. Magnesia und 1,19 Aeq. Chromoxyd (d. h. die entsprechende Menge der erwähnten Salze) angewendet wurden, konnte keine Magnesia in dem Filtrat vom Ammoniakniederschlag nachgewiesen werden, wohl aber Chromoxyd in der überschüssigen Natronlauge. Der Niederschlag wurde zweimal mit Soda und Salpeter geschmolzen (einmal genügte nicht zur vollständigen Oxydation des Chromoxyds) und die gebildete Chromsäure als chroms. Blei, die Magnesia als Pyrophosphat bestimmt. Er enthielt 18,13 pC. MgO und 81,87 pC. Cr_2O_3, die Formel MgO, Cr_2O_3 verlangt 20,75 pC. MgO und 79,27 pC. Cr_2O_3. Bei Anwendung gleicher Aequivalente Chromalaun und Bittersalz und Fällung durch Schwefelammonium fand sich Magnesia im ersten, Chromoxyd im zweiten Filtrat. 2,02 Aeq. Chromoxyd veranlaſsten die vollständige Mitfällung von 1 Aeq. Magnesia. Der mit Soda behandelte Niederschlag enthielt 12,66 pC. MgO, 87,34 pC. Cr_2O_3, während der Formel MgO, 2 Cr_2O_3 11,56 pC. MgO und 88,44 pC. Cr_2O_3 entsprechen. Als die Menge des zu 1 Aeq. Magnesia zugesetzten Chromoxyds in einem Versuch 2, in einem anderen 1,97 Aeq. betrug, wurde im ersteren Fall mehr als $^1/_3$ des Chromoxyds, im letzteren nur wenig von Natronlauge aufgelöst, obwohl in beiden die Magnesia fast vollständig in den Niederschlag übergegangen war. Schlieſs-

lich zeigte sich bei Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Magnesia, dafs eine der Formel $2 MgO, Cr_2O_3$ nahe kommende Verbindung entsteht, welche 34,34 pC. MgO und 65,66 pC. Cr_2O_3 verlangt, da in dem Niederschlage durch Natron 33,66 pC. MgO und 66,34 pC. Cr_2O_3 gefunden wurden. Das Filtrat von der Ammoniakfällung enthielt kein Chromoxyd, wohl aber war Magnesia in demselben vorhanden. Der Natronüberschufs hatte nur eine kleine Menge Chromoxyd aufgenommen.

Fällbarkeit des Kobalts durch Schwefelwasserstoff.

F. Muck (1) beobachtete, dafs, während Schwefelwasserstoff kalte Lösungen von schwefels. Kobalt oder Kobaltchlorid nicht fällt, beim Einleiten desselben in heifse Lösungen sofort Schwefelkobalt gefällt wird. Die Menge des letzteren ist jedoch beschränkt, da die frei gewordene Säure weitere Fällung verhindert. Nach Zusatz einer kleinen Menge von Mangancarbonat, welches die freie Säure abstumpft, liefs sich eine kochende heifse Manganlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wenigen Minuten vollständig von ihrem Kobaltgehalt befreien.

Trennung von Kobalt und Nickel.

F. W. Clarke (2) gründet eine Scheidungsmethode für Kobalt und Nickel auf das Verhalten der Ferridcyanverbindung derselben zu Ammoniak. In letzterem ist der schmutzig-gelblichbraune Nickelniederschlag leicht löslich, eben so in Cyankaliumlösung, während das tief rothbraune Kobaltsalz völlig unlöslich erscheint, obwohl seine Bildung durch beide gänzlich verhindert wird. Die schwach angesäuerte Lösung von Nickel und Kobalt wird mit Salmiak versetzt, um zu veranlassen, dafs der sonst leicht durch das Filter gehende Kobaltniederschlag eine dichte Beschaffenheit annimmt. Dann folgt die vollständige Ausfällung mit Ferridcyankalium und starkes Schütteln mit überschüssigem Ammoniak. Nach dem Filtriren ist das Kobalt an

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 626; Chem. News XX, 275. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 67; Chem. News XX, 154; Zeitschr. anal. Chem. IX, 383.

der characteristischen Farbe des Niederschlags zu erkennen; das Nickel wird aus dem Filtrat durch Schwefelammonium abgeschieden. Diese Methode ist allerdings nicht sehr scharf (sehr kleine Spuren von Nickel können übersehen werden), zeichnet sich aber durch rasche und leichte Ausführbarkeit aus.

Trennung von Nickel und Eisen.

G. Werther (1) fällte bei der Analyse des Meteoriten von Pultusk Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak und befreite diese nach mehrmaliger Decantation mit Wasser von mit niedergeschlagenem Nickeloxydul, Kalk und Magnesia durch Kochen mit äufserst verdünnter Essigsäure. Bei richtiger Verdünnung und tüchtigem Kochen bleiben Eisenoxyd und Thonerde völlig im Niederschlag; das Nickel wurde aus den vereinigten Filtraten durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Entfernung des Mangans aus Zinklösungen.

A. Renard (2) erkannte, dafs die Gegenwart von Mangan bei Seiner Methode der Zinktitrirung (3) Anlafs zu erheblichen Fehlern geben kann. Dasselbe wird von Ammoniak bekanntlich leicht gelöst und durch Ferrocyankalium mit dem Zink niedergeschlagen. Doch läfst sich diesem Uebelstand leicht durch Zusatz von phosphors. Natron zu der mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit abhelfen, da beim Filtriren alles Mangan als phosphors. Manganoxydul-Ammoniak auf dem Filter zurückbleibt. Bei Anwendung von 1 Grm. Zink und 0,6 Grm. Chlormangan wurden nach diesem Verfahren 0,998 Grm. Zink durch die Titration gefunden. Derselbe (4) hebt ferner hervor, dafs bei der Titrirung des Kaliumeisencyanürs mit übermangans. Kali so viel freie Salzsäure vorhanden sein mufs, dafs sich kein Manganeisencyanür abscheiden kann, da dieses in

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 459; vgl. auch Jahresber. f. 1868, 1042. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 473; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 460; Chem. News XX, 35; Zeitschr. Chem. 1869, 662; Chem. Centr. 1870, 224. — (3) Jahresber. f. 1868, 874. — (4) Ann. chim. phys. [4] XV, 41; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 460.

Cyanid übergeführt werden würde. Er fügt daher zu je 100 CC. Flüssigkeit 30 CC. Salzsäure hinzu.

Nachweis von Arsenik-Kupferfarben.

C. Puscher (1) empfiehlt ein einfaches Verfahren, Verbindungen von essig- und arsenigs. Kupferoxyd (Schweinfurtergrün u. s. w.) nachzuweisen. Die zu prüfenden Gegenstände werden mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit übergossen; sind Kupferfarben vorhanden, so zeigt diefs die blaue Farbe der entstehenden Lösung an. Uebertrügt man nun die letztere auf weifses Papier, so sondert sich beim Verdunsten des Ammoniaks ein schmutzig-gelbgrüner Niederschlag ab, wenn arsenige Säure in der Verbindung enthalten ist, während arsenfreie Farben einen hellblauen Rückstand hinterlassen. Auch der Anstrich lackirter Spielwaaren läfst sich auf diese Weise untersuchen, da Ammoniak lösend auf Sandarakharz wirkt.

Nachweisung von Eisen und Kupfer.

F. Bellamy (2) erkennt die Gegenwart von einem Fünfmilliontel Eisen oder Kupfer in Wasser an der blauen Färbung, welche ein Zusatz von alkoholischem Campecheholzauszug hervorruft, während doppelt-kohlens. Alkalien oder alkalische Erden die gelbe Farbe der Tinctur nur in leichtes Roth-Violett umwandeln. Ueberschufs von Hämatoxylin veranlafst die Bildung blauer Flocken, welche leicht weiter auf Eisen und Kupfer untersucht werden können.

Nachweis von Kupfer.

C. F. Schönbein (3) hatte bereits die Beobachtung gemacht, dafs fast alle Kupfersalze Guajaklösungen und Jodkalium haltenden Stärkekleister bei Gegenwart von Blausäure intensiv blau färben. Von dem braunen Kupfercyanid und dem grünen Cyanür-Cyanid wird diese Reaction selbst bei sehr grofser Verdünnung hervorgebracht.

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 325; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 503; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 314; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 556; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 525; Chem. News XX, 23. — (2) J. pharm. [4] X, 257; Chem. News XX, 226; Zeitschr. anal. Chem. IX, 382; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 20; Chem. Centr. 1870, 164; vgl. Wildenstein, Jahresber. f. 1863, 663. — (3) Jahresber. f. 1868, 865.

Nachweis von Kupfer

E. Schär (1) findet nun, dafs auch cyans. Kupfer, Schwefelcyankupfer und Ferridcyankupfer diese Eigenthümlichkeit theilen, während Ferrocyankupfer nur auf Guajak, nicht auf Jodkalium wirkt. Alle löslichen Cyan-, Ferrocyan-, Ferridcyan-, Schwefelcyan- und Nitroprussidverbindungen zeigen sich geeignet, Spuren von Kupferoxydsalzen durch die Bläuung des Guajaks nachzuweisen. Eine Lösung mit $^1/_{5000}$ pC. schwefels. Kupferoxyd wird durch Zusatz von etwas verdünnter Blausäure und Guajaktinctur noch sehr deutlich blau gefärbt.

A. Aé (2) empfiehlt bei Ausführung dieser Reaction dem betreffenden Gemisch einige Tropfen Chloroform zuzusetzen, schwach umzuschütteln und absitzen zu lassen. Das Chloroform nimmt, selbst wenn wegen grofser Verdünnung keine deutliche Farbenänderung eintrat, eine intensiv blaue Färbung an.

Bestimmung des Kupfers.

E. Ulrici (3) fand, dafs das Gewicht von geglühtem, durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen niedergeschlagenem Schwefelkupfer stets in einem bestimmten Verhältnifs zu dem später ermittelten Kupfergehalt stand. Es zeigte sich, dafs der Glührückstand immer ein Gemisch von Kupfersulfür und Kupferoxyd war, obwohl er dem Gewicht nach fast genau der Formel Cu_2S entsprach. Beim Glühen im offenen Tiegel bildete sich mehr Oxyd und weniger Sulfür, während im bedeckten Tiegel, der jedoch von Zeit zu Zeit aus der Flamme entfernt und auf wenige Secunden geöffnet werden mufs, ein Rückstand erhalten wurde, dem einer Analyse zufolge die Formel $Cu_2S + CuO$ zukommt. Da

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 730; Zeitschr. anal. Chem. IX, 93 u. 100 aus Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1868, 133; 1869, 9, 17 u. 25; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 207. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IX, 101 aus Polyt. Notizbl. XXIV, 239. — (3) J. pr. Chem. CVII, 110; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 466; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 29; Zeitschr. Chem. 1870, 52; Chem. Centr. 1870, 271; Chem. News XX, 118.

Bestimmung des Kupfers.

nun der Kupfergehalt vom Sulfür derselbe ist, wie der vom Oxyd, bleibt es für die Berechnung desselben gleichgültig, in welchem Mengenverhältnifs die beiden Verbindungen unter einander stehen. Ein beim Fällen des Niederschlags mit diesem abgeschiedener Ueberschufs von Schwefel ist natürlich ohne Einflufs auf das Resultat. Durch eine Reihe von siebenzehn Versuchen, bei welchen Kupfer in Salpetersäure gelöst und nach starkem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde, ergab sich, dafs beim Glühen des kräftig getrockneten Niederschlags im offenen Tiegel Glührückstände erhalten werden, aus welchen sich 100,9 bis 102,6 pC. Kupfer berechnen, während die Resultate der Versuche im bedeckten Tiegel 99,8 bis 100,8 pC. entsprechen. Da die Differenzen vielleicht auf Verschiedenheiten im Gewicht der Filteraschen, welche mit in den Tiegel gebracht wurden, zurückzuführen sind und die Hälfte aller Versuche um höchstens 0,2 pC. von der Berechnung abwich, ist diefs vereinfachte Verfahren sehr prüfenswerth.

E. Fleischer (1) bespricht die Abscheidung des Kupfers als Schwefelmetall, als Jodür und als Schwefelcyanverbindung. Er hält die Fällung des ersteren durch Erwärmen von Kupferchlorid mit unterschwefligs. Natron für geignet zur Trennung von Metallen, deren Schwefelverbindungen in schwacher Salzsäure löslich sind, betont aber den Nachtheil, der daraus erwächst, dafs der Niederschlag wegen Beimengung von Schwefel nicht direct getrocknet und gewogen werden kann.

Ihm zufolge ist Zinnchlorür das einzige geeignete Reductionsmittel für die Ueberführung von Kupferoxydsalzen in Jodür, da schweflige Säure und Eisenchlorür in hohem Grade lösend auf das letztere wirken. Zusatz von Salmiak erleichtert die Abscheidung; diese wird beim Vermeiden

(1) Chem. News XIX, 206; Zeitschr. anal. Chem. IX, 255.

Bestimmung des Kupfers.

von Erwärmung so vollständig, dafs im Filtrat weder durch Ferrocyankalium noch durch Flammenreaction (Hineinbringen eines damit benetzten Platindrahts in die farblose Flamme) Kupfer nachgewiesen werden kann. Das Jodür wird nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung, ohne deren Anwendung dasselbe durch das Filter geht, in eine Lösung von schwefels. Eisenoxyd gebracht. Beim Erwärmen geht die Zersetzung nach der Gleichung :

$$2\,(Fe_2O_3,\ 3\,SO_3) + Cu_2J = J + 4\,(FeO,\ SO_3) + 2\,(CuO,\ SO_3)$$

leicht vor sich und durch zehn Minuten dauerndes Kochen wird das abgeschiedene Jod so vollständig verjagt, dafs sich keine von diesem herrührende Färbung mehr zeigt. Das gebildete Eisenoxydul wird nun mit Chamäleonlösung titrirt, je 2 Aequivalent desselben entsprechen 1 Aeq. Kupfer. Diese Methode läfst sich auch zur Bestimmung von Jod bei Gegenwart von Chlor und Brom anwenden.

Die schon von Rivot (1) empfohlene Fällung des Kupfers als Sulfocyanür führt Fleischer so aus, dafs Er das Kupferchlorid, oder schwefels. Kupferoxyd, nach Zusatz von Chlorkalium oder -Natrium, bei Abwesenheit von Eisenchlorid mit schwefligs. Natron, sonst mit Zinnchlorür, reducirt und dann Schwefelcyankalium und Salmiak zufügt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Aetzkali oder Natron gekocht, das entstehende Oxydul rasch abfiltrirt und mit Hülfe von schwefels. Eisenoxyd titrirt. Schwefelcyanwasserstoff kann neben Blausäure bestimmt werden, wenn man ersteren mit Kupfer fällt, letztere durch Erwärmen mit Eisenvitriol und Natron in Berlinerblau überführt. Bei der Abscheidung von Kupferjodür oder Sulfocyanür können Silber, Blei und Quecksilber allein hinderlich werden; aber das erste fällt durch Salzsäure, das zweite durch Schwefelsäure, das dritte in der Kälte durch Zinnchlorür hinreichend vollständig. Natürliche Schwefelmetalle werden

(1) Jahresber. f. 1854, 736.

leichter als durch Königswasser durch Schmelzen mit 4 Th. trockener Soda, 3 Th. chlors. Kali und 2 Th. Kochsalz oxydirt. Wenn die Masse ruhig fliefst, läfst man erkalten und löst dieselbe direct in Salzsäure, worauf sogleich zur Fällung nach einer der obigen Methoden geschritten werden kann.

Bestimmung des Kupfers.

Lecoq de Boisbaudran (1) erkannte schon früher (2), dafs Sein Verfahren der Abscheidung des Kupfers bei Gegenwart gröfserer Eisenmengen nicht anwendbar ist, weil Eisenoxydsalze metallisches Kupfer stark angreifen. Er sucht diesem Uebelstand jetzt dadurch abzuhelfen, dafs Er die Mutterlauge vom gefällten Kupfer entfernt, während dasselbe durch den galvanischen Strom im Zustand starker Polarisation erhalten wird. Doch zeigt sich, dafs trotzdem mit zunehmendem Eisengehalt der Lösung die Mengen des erhaltenen Kupfers fortschreitend kleiner werden. Deshalb construirt de Boisbaudran für Seinen Tiegel eine Correctionstabelle, die Ihm angiebt, wie viel Kupfer dem gefundenen für eine bestimmte Eisenmenge zuzuzählen ist. Er giebt noch an, wie Nickel, welches durch einen zu kräftigen Strom gleichfalls abgeschieden wurde, durch Einwirkung schwefelsäurehaltigen Wassers bei umgekehrter Stromsrichtung gelöst werden kann, worauf freilich abermalige Fällung des hierbei in Lösung gehenden Kupfers folgen mufs.

M. Galetti (3) führt jetzt die Lösung von Kupferkies für Sein Titrirverfahren (4) so aus, dafs Er denselben zuerst mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, Salzsäure zufügt und auf die Hälfte eindampft, dann verdünnt und mit etwas mehr Ammoniak versetzt, als zum Fällen des Eisens

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 35; Zeitschr. anal. Chem. IX, 102. — (2) Jahresber. f. 1867, 850. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 135; Chem. News XX, 242; Dingl. pol. J. CXCV, 257; Zeitschr. Chem. 1870, 91; Chem. Centr. 1870, 511. — (4) Jahresber. f. 1864, 710 und 1868, 874; vgl. f. 1859, 689.

Bestimmung des Kupfers.

nothwendig ist. Darauf kocht Er unter Zusatz von so viel Essigsäure, dafs die Lösung eine smaragdgrüne Farbe annimmt, fügt wieder Ammoniak im Ueberschufs zu und säuert nun mit ganz verdünnter Essigsäure an. Wenn sich das basisch-essigs. Eisenoxyd abgesetzt hat, wird die Fällung des Kupfers mit Ferrocyankalium vorgenommen. Man kann auch nach dem zweiten Zusatz von Ammoniak filtriren und mit verdünnter kochender Lösung von saurem essigs. Ammoniak (20 Grm. Essigsäure mit Ammoniak gesättigt und mit 15 Grm. Essigsäure und 585 Grm. Wasser versetzt) auswaschen. Sind Zink, Nickel und Kobalt vorhanden, so mufs das Kupfer erst als Sulfür oder Metall abgeschieden und auf die angegebene Weise wieder gelöst werden.

Bei der Analyse von Zinkerzen verfährt man auf dieselbe Weise; die Gegenwart von Blei ist bei der Titrirung ohne Einflufs. Mangan mufs durch Zusatz von einigen Tropfen Brom zur ammoniakalischen Lösung und längeres Stehen an der Luft in Oxyduloxyd übergeführt werden, ehe man mit Essigsäure ansäuert.

G. C. Wittstein (1) findet die von A. W. Hofmann (2) angegebene Trennungsmethode des Cadmiums von Kupfer auch für die Scheidung des Zinks von letzterem anwendbar. Die mit Schwefelammonium gefällten Schwefelmetalle werden etwa $^1/_4$ Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, das Schwefelkupfer abfiltrirt und das Zink mit kohlens. Natron niedergeschlagen.

Die *Mansfeld'sche Oberberg- und Hüttendirection* (3) in Eisleben hatte bisher den Kupfergehalt in armen Erzen und Schiefern nach der Methode von H. Rose (4), in reicheren Roh- und Spursteinen durch die schwedische

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 461; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 202. — (2) Jahresber. f. 1860, 659. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 1; Chem. News XIX, 185, 207 u. 221; Zeitschr. Chem. 1869, 605. — (4) Jahresber. f. 1860, 643.

Probe (Fällung mit metallischem Eisen) feststellen lassen. Beide erfordern jedoch zu viel Zeit und Uebung, als dafs sie den Anforderungen des technischen Betriebes entsprechen könnten. Die Direction setzte daher 1867 einen Preis auf die Entdeckung eines Verfahrens, welches in fünf bis sechs Stunden erledigt werden kann und innerhalb festgesetzter Grenzen liegende Resultate liefert. Von sechszehn zur Concurrenz eingesandten und der Prüfung unterworfenen Methoden wurde nur die von Steinbeck angegebene prämiirt, als allen Bedingungen entsprechend, eine zweite, von C. Luckow herrührend, aber wegen ihrer Einfachheit, Billigkeit und Eleganz ebenfalls honorirt.

Bestimmung des Kupfers.

Steinbeck übergiefst 5 Grm. gepulverten Schiefer direct mit 40 bis 50 CC. roher Salzsäure von 1,16 sp. Gew., läfst die freiwerdende Kohlensäure entweichen und fügt zu allen bituminösen Erzen 6 CC. einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, zu bitumenfreien oder vorher gebrannten aber nur 1 CC. derselben hinzu. Nach halbstündiger Digestion wird 10 bis 15 Minuten lebhaft gekocht, wodurch alles Kupfer sammt den übrigen Metallen in Lösung geht (der Rückstand enthält von ersterem nach zahlreichen Untersuchungen höchstens 0,03 pC.) und alle Salpetersäure und die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs entweichen. Die Lösung wird in ein Becherglas filtrirt, in welchem sich auf einem Platinblechstreifen ein möglichst bleifreies Zinkstäbchen von etwa 8 Grm. Gewicht befindet. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden ist alles Kupfer gefällt; das überschüssige Zink wird entfernt und der Metallschlamm durch Decantiren mit Brunnenwasser ausgewaschen. Derselbe wird nun, je nach seiner Quantität, mit 8 oder 16 CC. der erwähnten Salpetersäuremischung übergossen und in gelinder Wärme gelöst, die Lösung nach dem Erkalten mit 10 CC. einer Mischung von 2 Volumen Wasser und 1 Vol. Ammoniak von 0,93 spec. Gewicht versetzt (waren 16 CC. Salpetersäure verwendet, so wird vorher die Flüssigkeit

Bestimmung des Kupfers. auf 100 CC. verdünnt und mit Hülfe einer Pipette halbirt). Darauf erfolgt unmittelbar die Titrirung des Kupfers mit einer Cyankaliumlösung (1), von welcher 1 CC. 0,005 Grm. Kupfer anzeigt. Da 5 Grm. Substanz angewendet werden, entspricht also 1 CC. 0,1 pC. Kupfer. Die Beendigung des Versuchs ist an dem vollständigen Verschwinden der blauen Farbe zu erkennen. Die Veränderung der Titrirflüssigkeit kommt bei deren starkem Verbrauch nicht in Betracht; häufiger, wie allwöchentlich, ist ihr Gehalt nicht zu controliren, da die Aenderung selbst in 14 Tagen kaum bemerkbar wird. Nach diesem Verfahren gelingt in vier Stunden die Ausführung von sechs Proben ohne Anstrengung.

Steinbeck überzeugte sich durch besondere Versuche, wegen deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen, dafs die Schwankungen im Gehalt der zu titrirenden Flüssigkeit an salpeters. Ammoniak, freiem Ammoniak, Blei und Zink bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschrift das Endresultat höchstens um 0,05 pC. zu ändern vermögen (2). Gröfsere Schwankungen ergeben sich durch Ausführung der Titrirungen bei höherer Temperatur, weshalb die ammoniakalische Kupferlösung vorher vollständig abgekühlt werden mufs.

C. Luckow's Methode ging aus der Fortsetzung schon früher von Ihm veröffentlichter Versuche (3) hervor. Er fand, dafs selbst verhältnifsmäfsig schwache galvanische Ströme im Stande sind, das Kupfer in schön regulinischer Form vollständig aus Lösungen abzuscheiden, deren Gehalt an freier Salpetersäure nicht über 0,1 Grm. im Cubikc. beträgt. (Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht enthält 0,32 Grm. im Cubikcentimeter.) Aus der sauren Lösung werden

(1) Vgl. Parkes, Mining Journal 1851, sowie F. Field, Jahresber. f. 1860, 657. — (2) F. Field erinnert daran, dafs ein gröfserer Fehler, und zwar zu geringer Gebrauch von Cyankalium durch die Anwesenheit von Mangan verursacht wird, Chem. News XIX, 253; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 465. — (3) Jahresber. f. 1865, 684.

Bestimmung des Kupfers.

durch den galvanischen Strom nicht ausgefällt: Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Erd-, alkalische Erd- und Alkalimetalle. Dagegen scheiden sich am positiven Pol Blei und Mangan vollständig, Silber nur theilweise als Superoxyde aus; leicht oxydirbare Substanzen, organische und unorganische, z. B. Eisenoxydul, verzögern die Fällung derselben. Am negativen Pol setzen sich Quecksilber, Silber, Kupfer und Wismuth in regulinischer Form ab, und zwar zuerst das Quecksilber, welches später mit Kupfer Amalgam bildet. Aus Arsensäure und Antimonsäure werden erst längere Zeit nach der Ausfällung des Kupfers Arsen und Antimon abgeschieden.

Luckow röstet den gepulverten Kupferschiefer auf einem eisernen Tiegeldeckel (oder in kleinen Porcellantiegeln) sechs bis sieben Minuten lang unter Umrühren. Durch Versuche fand sich, dafs 2 Grm. das geeignetste Quantum sind. Das Röstproduct wird mit Hülfe eines Kartenblattes in ein kleines Becherglas gebracht, mit 2 bis 3 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht von den Wänden desselben abgespritzt und mit 10 bis 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Auf einem Sandbade wird nun allmälig erhitzt, zuletzt so stark, dafs alle Schwefelsäure verdampft. Ein durchbohrtes Uhrglas (oder ein Trichter mit weiter Oeffnung) schützt vor Verspritzen, Zusatz von 10 bis 20 Tropfen Salzsäure beschleunigt das Eindampfen; jedoch sind 1 bis $1^1/_2$ Stunden erforderlich. Nach dem Erkalten wird das Uhrglas (oder der Trichter) mit auf das sechsfache Volumen verdünnter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht abgespritzt und das Becherglas mit dieser bis zur Hälfte gefüllt. Jetzt folgt nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Weinsäurelösung die Ausfällung des Kupfers. Ein Platindraht von $^1/_2$ Linie Dicke und $7^1/_2$ Zoll Länge, welcher zu $^2/_3$ in eine flache, uhrfederartige Spirale zusammengerollt ist, dient als positiver Pol. Sollte die Flüssigkeit über dem Eindampfrückstande stark getrübt sein, so fügt man 1 bis 2 CC. von einer

Bestimmung des Kupfers.

concentrirten Lösung von salpeters. Baryt zu und mischt durch Auf- und Abbewegen der Drahtspirale. Ein cylinderförmiges Platinblech von $2^1/_2$ Zoll Länge und $1^1/_4$ Zoll Breite wird zu etwa $^3/_4$ seiner Höhe in die nach kurzem Stehen nur noch schwach getrübte Säure getaucht (so dafs ihr Rand $1^1/_2$ Linien von der Spirale entfernt bleibt) und mit dem Kupferpole der Batterie verbunden. Nach Schliefsung des Stroms läfst sich die Beendigung der Kupferabscheidung leicht daran erkennen, dafs der nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure tiefer eingetauchte Cylinder an seinen noch blanken Stellen kupferfrei bleibt, was bei genügender Stärke der Batterie nach acht Stunden immer der Fall ist. Die Gewichtszunahme des Platinblechs giebt nach dem vor Oeffnen der Kette geschehenden Waschen mit Wasser, Abspritzen mit Alkohol und Trocknen die Menge des vorhandenen Kupfers. Noch sei bemerkt, dafs sich eine Batterie nach Krüger bei diesen Versuchen vollständig bewährte; drei Elemente genügten während mehrerer Monate der Anforderung, den Strom in ausreichender Stärke zu unterhalten, d. h. fähig, in 30 Minuten 16 bis 25 CC. Knallgas zu entwickeln. Für reichere Erze und Spursteine (mit über 60 pC. Kupfer) zeigte sich (bei Anwendung von je 2 Grm.) die Nothwendigkeit, den Strom so zu verstärken, dafs er in 30 Minuten 50 bis 75 CC. Knallgas liefert. Das Silber mufste mit ganz verdünnter Salzsäure enfernt, die Flüssigkeit auf 200 CC. vermehrt werden und das Abwaschen des Kupfers im Fällungsbecherglase mittelst Verdrängen der Mutterlauge durch fliefsendes Wasser geschehen.

Bestimmung von Spuren anderer Metalle neben Blei.

R. Fresenius (1) hat Methoden geprüft und zusammengestellt, welche zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von anderen Metallen in Weichblei oder raffinirtem Blei dienen. Die bei der Verwendung des letzteren zur Dar-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 148; Zeitschr. Chem. 1870, 55.

stellung von Krystallglas, Bleiweifs u. s. w. in Betracht kommenden Spuren sind besonders die von Kupfer und Eisen, aufserdem finden sich aber Silber, Wismuth, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Antimon und Arsen.

Bestimmung von Spuren anderer Metalle neben Blei.

Zuerst wurden Versuche mit einer Eisenlösung angestellt, welche in 1 CC. 0,00025912 Grm. Eisen enthielt. Bei Anwendung von zwischen 6,5 und 15,5 CC. liegenden Mengen derselben ergaben sich bei zwei Titrirungen mit übermangans. Kali 0,000032 und 0,000064 Grm. mehr, mit Zinnchlorür (1) einmal 0,000190 Grm. weniger, einmal 0,000048 Grm. mehr, mit Jodkalium und unterschwefligs. Natron (2) 0,000626 Grm. und 0,000355 Grm. mehr, bei Fällung mit Ammoniak und Wägung einmal 0,000286 Grm. mehr, einmal 0,000138 Grm. weniger Eisen, als der Berechnung entspricht. Die erste Bestimmung durch Titrirung wurde immer nach Fällung des Eisens mit Ammoniak und Wiederauflösung, die zweite direct ausgeführt. Hiernach übertreffen die mafsanalytischen Methoden mit übermangans. Kali und Zinnchlorür die gewichtsanalytische an Genauigkeit.

Salpeters. Kupferoxyd, 1 CC. Lösung 0,0002672 Grm. Kupfer entsprechend, gab bei Anwendung von 8 CC. und Fällung durch Schwefelwasserstoff und Glühen des Schwefelmetalls in Wasserstoff 0,000301 Grm. zu wenig, bei Wägung des durch Kali abgeschiedenen Oxyds aus 7,5 CC. 0,000247 Grm., aus 12 CC. 0,000092 Grm. zu wenig, bei Titrirung mit Jodkalium (3) 0,000026 und 0,000067 Grm. Kupfer zu viel. Letztere Methode ist also für die Ermittelung kleiner Kupfermengen besonders geeignet.

Zink, in einer Lösung von 0,000257 Grm. in 1 CC., wurde aus je 7 bis 15 CC. durch Fällung mit kohlens. Natron und Glühen des Niederschlags mit und ohne

(1) Jahresber. f. 1861, 860. — (2) Jahresber. f. 1865, 718. — (3) Jahresber. f. 1854, 737.

Bestimmung von Spuren anderer Metalle neben Blei.

Zugabe von salpeters. Ammoniak, dann als Schwefelzink, nach dem Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom, und ferner durch Titrirung mit Ferridcyankalium und Chamäleon (1) bestimmt. Das erste Verfahren gab 0,000281 und 0,000882 Grm. zu wenig, mit Verwendung von salpeters. Ammoniak einmal 0,000183 Grm. zu viel, einmal 0,000207 Grm. zu wenig, das zweite 0,000001 und 0,000858 Grm. (bei trübem Filtriren) zu wenig Zink. Nach der ersten Titrirmethode berechnen sich 0,000038 und 0,000012 Grm. zu viel, nach der zweiten einmal 0,000147 Grm. zu viel, einmal 0,000068 Grm. zu wenig. Auch hier zeigt sich die Ueberlegenheit der maſsanalytischen Bestimmung über die gewichtsanalytische.

Eine Lösung von 0,2509 Grm. Antimon in Salzsäure und Salpetersäure wurde auf 1 Liter verdünnt und zu Versuchen je 6 bis 15 CC. abgemessen. Fällung des Sulfürs und Trocknen bei 100° gab einen Ueberschuſs von 0,000722 und 0,000271 Grm., Erhitzen desselben im Kohlensäurestrom von 0,000289 und 0,000256 Grm. Aus der Titrirung mit Jod (2) berechnen sich 0,000281 und 0,000383 Grm. zu viel, mit Chromsäure und Eisenvitriol (3) 0,000176 und 0,000014 Grm. zu viel Antimon. Bei diesen kritischen Untersuchungen wurde Fresenius von Dircks unterstützt.

Aus den gemachten Erfahrungen läſst sich schlieſsen, daſs bei Bestimmung von nur wenige Milligramm betragenden Metallmengen gute maſsanalytische Methoden Fehler von 0,00005 bis 0,0002 Grm., gewichtsanalytische Methoden, welche ein Glühen der Niederschläge erfordern, Fehler von 0,0002 bis 0,0003 Grm., und solche, die ein Sammeln derselben auf getrockneten und gewogenen Filtern nöthig machen, von 0,0003 bis 0,0007 Grm. bedingen.

(1) Fresenius, Anl. zur quant. Anal., fünfte Aufl., 815 u. 816. — (2) Ebendas. 298. — (3) Jahresber. f. 1863, 682.

Bestimmung von Spuren anderer Metalle neben Blei.

Zur Analyse des Bleies wendet Fresenius zwei Portionen von 200 Grm. mit einem Messer blank geschabter Stückchen an und löst diese in verdünnter Salpetersäure. Nur bei antimonreicherem Blei bildet sich ein Niederschlag, der am Besten abfiltrirt und mit den später zu behandelnden Antimonfällungen vereinigt wird. Die Lösung der einen Portion wird auf 1500 CC. verdünnt und mit 1 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht, welche man vorher mit etwa 50 CC. Wasser verdünnt hat, versetzt. Diese Quantität ist zu gering, um Chlorblei fällen zu können; das etwa vorhandene Silber setzt sich bei zwei- bis dreitägigem Stehen als Chlorsilber ab und wird nach dem Abheben der Flüssigkeit abfiltrirt, ausgewaschen und als Metall gewogen. Die Lösung der zweiten Portion wird in einem 2 Liter fassenden Kolben mit annähernd 115 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Sobald sich die über dem entstehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit geklärt hat, werden von ihr 1750 CC. abgemessen und verdampft, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Erkalten fügt man 60 CC. Wasser hinzu und filtrirt vom ausgeschiedenen schwefels. Blei. Dieses muſs nach dem Lösen in Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Behandeln mit Schwefelkalium durch Ansäuern des Auszugs mit Salzsäure auf Antimon geprüft werden. In die eben erhaltene schwefels. Lösung wird nach dem Verdünnen unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet und der entstehende Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen in gelinder Wärme filtrirt. Ein Auszug desselben mit Schwefelkalium wird angesäuert und das Schwefelantimon und Arsen mit dem vorher erhaltenen vereinigt. Den ungelöst gebliebenen Niederschlag behandelt man mit verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure, filtrirt vom abgeschiedenen Bleisulfat, neutralisirt mit Kali und versetzt mit kohlens. Natron und etwas Cyankalium. Bei gelindem Erwärmen fällt Wismuth-

Bestimmung von Spuren anderer Metalle neben Blei.

oxyd, das nach dem Auswaschen in Säure gelöst und nach nochmaliger Fällung mit kohlens. Ammoniak gewogen wird. Die Cyankalium enthaltende Lösung prüft man mit einigen Tropfen Schwefelkalium auf Silber und Cadmium. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe in Salpetersäure zu lösen, mit Salzsäure das Silber und nach dem Concentriren des Filtrats mit kohlens. Natron das Cadmium zu fällen. Die von beiden befreite Lösung ist unter Säurezusatz durch Verdampfen von Blausäure zu befreien und mit Schwefelwasserstoff zur Fällung des Kupfers zu behandeln; das Sulfür wird gewogen und die Bestimmung (wenn die Menge sehr gering) durch Titrirung mit Jodkalium controlirt, natürlich nach vorausgegangener Lösung in Salpeter- und Verdampfung mit Schwefelsäure.

Die Niederschläge von Schwefelantimon und Arsen werden nach dem Auswaschen getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dann mit rauchender Salpetersäure oxydirt, mit kohlens. und salpeters. Natron versetzt, eingetrocknet und geschmolzen. Nach dem Einweichen und Zerreiben mit Wasser wäscht man mit einer Mischung von Wasser und Alkohol aus, verdampft das Filtrat und erhitzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Salpetersäure, worauf bei 70° Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig kohlens. Ammoniak ausgezogen, die Lösung angesäuert und nach Einleiten von etwas Schwefelwasserstoff das erhaltene, bei 100° getrocknete Schwefelarsen gewogen. Zur Controle kann die oben angegebene Methode der Titrirung mit Chromsäure und Eisenvitriol dienen, nachdem der Niederschlag mit Hülfe von Quecksilberchlorid und Salzsäure aufgelöst ist. Das antimons. Natron sowohl, wie der von kohlens. Ammoniak ungelöste Rest Schwefelantimon, ist in Salzsäure aufzulösen und nach Fällung mit Schwefelwasserstoff der Niederschlag im Kohlensäurestrom zu trocknen. Controle wie beim Arsen.

Bestimmung von Spuren anderer Metalle neben Blei.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird nach dem Concentriren mit Ammoniak eben alkalisch gemacht, mit Schwefelammonium versetzt und vor Luftzutritt geschützt 24 Stunden hingestellt. Zur Gewinnung der letzten Spuren Nickel verdampft man nach dem Filtriren die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure. Der Schwefelammoniumniederschlag ist mit einer kleinen Menge Mischung von 6 Th. Schwefelwasserstoffwasser und 1 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht mehrmals zu behandeln, um Zink und Eisen zu lösen. Schwefelnickel und Kobalt löst man nach dem Einäschern der Filter in Königswasser, verdampft dasselbe, giebt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zu und filtrirt nach Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak. Das Filtrat wird mit Kalilauge in einer Platinschale gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht; das abgeschiedene Nickeloxydul ist nach dem Wägen mit dem Löthrohr auf Kobalt zu untersuchen. Die Lösung von Zink und Eisen wird mit Salpetersäure oxydirt, letzteres mit Ammoniak niedergeschlagen, wieder gelöst, nochmals gefällt und gewogen. Zur Controle kann man das geglühte Oxyd mit saurem schwefels. Kali schmelzen, mit Zink reduciren und mit Chamäleon titriren. Das Zink ist mit Schwefelammonium zu fällen, mit verdünnter Essigsäure von etwa vorhandenem Mangan zu trennen, dann zu wägen und die Bestimmung durch eine der erwähnten maſsanalytischen Methoden zu controliren. Aus der essigs. Lösung fällt man, nach dem Eindampfen, das Mangan mit Kalilauge.

Bei der Berechnung ist in Betracht zu ziehen, welchen Raum das schwefels. Blei im Meſsgefäſs einnahm. Durch wiederholte Versuche fand Fresenius, daſs derselbe für 200 Grm. Blei dem von 45 Grm. Wasser bei 16° erfüllten gleichkommt. Die in 1750 CC. Lösung ermittelten Metallmengen sind also auf das 200 Grm. Blei entsprechende Lösungsquantum von 1955 CC. zu beziehen, oder, wie

man zur Vereinfachung annehmen kann, auf 179 Grm. in Anwendung genommenes Blei.

Reaction auf Thallium.

H. C. Sorby (1) theilt mit, dafs die Oxyde des Thalliums beim Schmelzen mit Borax eine klare farblose Perle geben, die sich jedoch äufserlich tief braun färbt, wenn sie längere Zeit einer weit unter Rothgluth liegenden Temperatur ausgesetzt wird. Stärkere Hitze reducirt das gebildete Oxyd und die Perle entfärbt sich unter Entwickelung kleiner Sauerstoffblasen.

Wirkung von Zinnchlorür und schwefliger Säure.

N. Fedorow (2) giebt an, dafs Zinnchlorür, welches durch Einwirkung von schwefliger Säure in Chlorid und je nach der Menge der letzteren, Sulfür oder Sulfid unter Wasserbildung übergeht, in Salzmischungen die Uebertragung des Schwefels der Säure an verschiedene andere Metalle veranlafst. Gemenge von Zinnchlorür und Chlorantimon, Platinchlorid, arseniger Säure, Kupfer- oder Wismuthsalzen scheiden beim Einleiten von schwefliger Säure Schwefelverbindungen dieser Metalle aus, während alles Zinn als Chlorid in Lösung bleibt. Auf Zusatz von schwefels. Cadmium zu Zinnchlorür fiel jedoch nur gelbes Schwefelzinn; Bleizucker veranlafste, dafs die schweflige Säure bald Zinnsulfür, bald einen gelben, aus Schwefelblei und Chlorblei bestehenden Niederschlag ausschied.

Aufbewahrung von Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff.

F. Mohr (3) bewahrt titrirte Zinnchlorürlösung, um sie gegen die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu schützen, unter einer Schicht Petroleum von 1 Centimeter Höhe auf. Die Lösung befindet sich deshalb in einer am Boden mit Tubulus versehenen Aufbewahrungsflasche. Er empfiehlt, auch gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, Lösungen von schwefliger Säure, Aetzkali

(1) Chem. News XIX, 309; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 337; Zeitschr. anal. Chem. IX, 100. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 15. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 113; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 93; Chem. News XX, 167; Zeitschr. Chem. 1870, 92.

und Natron, sowie Barytwasser auf diese Weise aufzuheben.

Bestimmung von Titansäure.

D. Forbes (1) hebt die Nothwendigkeit hervor, bei der Analyse von Silicaten die Titansäure nicht nur bei der unlöslich gemachten Kieselsäure, sondern auch in der von dieser abfiltrirten Lösung zu suchen. Er fand bei der Analyse eines Thones, daſs nur 60 pC. der vorhandenen Titansäure mit der Kieselsäure abgeschieden wurden, und giebt deshalb folgende Methode zur Bestimmung ihrer Gesammtmenge an. Der durch Ammoniak gefällte Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und Titansäure wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Zusatz von Aetznatron der gröſste Theil des Säureüberschusses neutralisirt und nach starkem Verdünnen alle Titansäure durch Kochen abgeschieden. Einige Tropfen Salpetersäure sollen verhindern, daſs mehr als eine Spur von Eisenoxyd mit niedergerissen wird. Aus der Kieselsäure wird die beigemengte Titansäure durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausgezogen, welche nach dem Abkühlen durch rasches Eingieſsen in kaltes Wasser verdünnt und dann filtrirt werden muſs. Theilweises Sättigen der Säure erwies sich als sicherste Maſsregel zur vollständigen Abscheidung der Titansäure in der Siedehitze. Natürlich ist die erhaltene Menge derselben von dem Gewicht der Substanzen, von welchen sie getrennt wurde, in Abzug zu bringen. Um diese doppelte Correction zu umgehen, rührt Forbes das äuſserst feine Pulver von Gesteinen, Thon u. s. w. mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei an, und erhitzt einige Stunden lang so gelinde, daſs nur schwache Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Er

(1) Chem. News XIX, 3; Zeitschr. Chem. 1869, 222; Dingl. pol. J. CXCII, 116; Zeitschr. anal. Chem. IX, 387; Bull. soc. chim. [2] XII, 253.

Bestimmung von Titansäure.

glaubt hierdurch alle Titansäure in löslichen Zustand bringen zu können. Der bei plötzlichem Verdünnen mit Wasser ungelöst bleibende Theil von Silicaten kann nach dem Filtriren auf gewöhnliche Weise aufgeschlossen und weiter behandelt werden. Die Lösung ist jedoch, nachdem sie nahezu neutralisirt und mit etwas Salpetersäure versetzt wurde, während des Kochens stark verdünnt zu halten. Das Filtrat muſs natürlich zur weiteren Untersuchung mit dem von der Kieselsäure vereinigt werden. Da die abgeschiedene Titansäure gewöhnlich Schwefelsäure enthält, so glüht man dieselbe unter Zusatz von einer kleinen Menge kohlens. Ammoniaks. Sie zeigt nach dem Erkalten meistens eine hellgelbe Farbe; sollte diese jedoch dunkelroth sein, so ist eine nochmalige Fällung nach dem Schmelzen mit saurem schwefels. Natron oder Kali nothwendig. Letzteres Verfahren direct bei der ursprünglichen Substanz in Anwendung zu bringen, hält Forbes nur dann für räthlich, wenn bloſs Spuren von Kalk, Thor- oder Zirkonerde vorhanden sind, da sonst die Kieselsäure durch schwefels. Verbindungen verunreinigt wird.

Auch in Guſs- und Schmiedeeisen ist das Titan keineswegs ausschlieſslich in dem in Säuren unlöslichen Theil enthalten. Neutralisirt man die Lösung sorgfältig mit Ammoniak und giebt von letzterem einen kleinen Ueberschuſs zu, so erhält man einen Niederschlag, der auſser Eisenoxyd alle in der Flüssigkeit vorhandene Phosphorsäure und Titansäure enthält. Letztere wird durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, wenig Salpetersäure und Kochen der verdünnten Lösung abgeschieden. Ein Guſseisen von Gullaxrud in Norwegen gab beim Behandeln des in Säuren unlöslichen Theils mit Schwefelsäure 0,126 pC. Titansäure, während auf die eben erwähnte Weise 0,056 pC. im löslichen Theil gefunden wurden; ein anderes von Krageroe enthielt 0,019 pC. im ersteren, 0,029 pC. im letzteren.

Trennung der Titansäure von Zirkonerde.

G. Streit und B. Franz (1) wendeten zur Abscheidung der Titansäure aus einer Mischung derselben mit Zirkonerde das oben (2) für die Darstellung der ersteren angegebene Verfahren an. Sie gaben zu einer schwefels. Lösung von 0,613 Grm. Zirkonerde, 4,23 Grm. Titansäure, 0,188 Grm. Eisenoxydul und 0,062 Grm. Eisenoxyd das gleiche Volumen Essigsäure von 1,038 spec. Gewicht und kochten. Dadurch fielen 4,212 Grm. reiner Titansäure aus, während aus dem Filtrat durch Ammoniak ein Niederschlag erhalten wurde, der geglüht 0,896 Grm. wog. Zieht man von diesem das vorhandene Eisenoxyd, 0,271 Grm. ab, so bleiben für Zirkonerde 0,625 Grm. Der Fehler beträgt also für die Titansäure etwas über 0,1 pC., für die Zirkonerde 1,59 pC., wogegen bei Pisani's (3) Methode Fehler von 5 pC., bei der von R. Hermann (4) aber solche bis zu 16 pC. vorkommen, die durch eine sehr fragliche Rechnung ausgeglichen werden müssen. Besonders ist hervorzuheben, dafs nur aus schwefels. Lösungen alle Titansäure durch Kochen ausfällt.

Trennung von Antimon und Zinn.

J. Attfield (5) fällte Antimon aus Zinn enthaltender Lösung durch metallisches Eisen nach Tookey's (6) Methode und fand, dafs die Menge des erhaltenen Antimons jedesmal zu gering ausfiel, wenn die Luft oxydirend auf das bei der Entfernung des überschüssigen Eisens entstehende Oxydulsalz einwirkte. Ein Versuch ergab, dafs Eisenchlorid in der That metallisches Antimon auflöst. Daraus geht hervor, dafs während der Antimonbestimmungen die Luft so lange ausgeschlossen werden mufs, bis alles Eisensalz entfernt ist, was im Allgemeinen durch Zusatz ausgekochten heifsen Wassers unmittelbar nach dem Lösen

(1) J. pr. Chem. CVIII, 75; Zeitschr. anal. Chem. IX, 388. — (2) Jahresber. f. 1869, 283. — (3) Jahresber. f. 1864, 705. — (4) Jahresber. f. 1865, 897; f. 1866, 797. — (5) Pharm. J. Trans. [2] X, 512; Zeitschr. anal. Chem. IX, 107. — (6) Jahresber. f. 1862, 600.

des Eisens und rasche Decantation, bei genauen Versuchen aber durch Anwendung einer Kohlensäureatmosphäre erreicht werden kann.

Bestimmung des Urans.

Cl. Winkler (1) empfiehlt die von Patera (2) angegebene Uranprobe als durch Kürze und Bequemlichkeit bei für die Technik vollkommen genügender Schärfe ausgezeichnet. Nur starker Kupfergehalt der Erze veranlafst etwas zu hohe Resultate. Zur Berechnung nimmt Patera an, dafs 100 Th. Uranoxyd-Natron 88,3 Th. Uranoxydoxydul entsprechen. Diese Zahl mufs durch den Versuch gefunden sein, da die theoretische Menge für das Oxydoxydul Ur_3O_4 = 88,52, für Ur_4O_5 = 87,68 ist.

Trennung des Urans von Phosphorsäure.

E. Reichardt (3) giebt zwei Methoden an zur Abscheidung des Uranoxyds aus seiner Verbindung mit Phosphorsäure. Die erste, für quantitative Trennungen brauchbar, beruht darauf, dafs Eisenoxyd aus essigs. Lösung bei starker Verdünnung in der Siedehitze in Verbindung mit Phosphorsäure niederfällt, während alles Uran gelöst bleibt. Das phosphors. Uranoxyd wird in Salz- oder Salpetersäure aufgelöst, mit einem Ueberschufs von Eisenchlorid versetzt (bis eine Probe beim Fällen mit kohlens. Natron oder Ammoniak einen bräunlich gefärbten Niederschlag giebt) und nach Essigsäurezusatz verdünnt und gekocht.

Nach dem zweiten, einfacheren und billigeren Verfahren wird die ebenfalls mit überschüssigem Eisenoxyd versetzte Lösung mit einem Uebermafs von Soda behandelt. Wegen der in Menge auftretenden freien Kohlensäure löst sich das Uranoxyd leicht und vollständig und ist nach dem Verdünnen und Filtriren aus der mit Salzsäure angesäuerten, durch Kochen von Kohlensäure vollständig befreiten Lösung durch Ammoniak auszufällen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 387; Chem. Centr. 1870, 530. — (2) Jahresber. f. 1866, 809. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 116; Chem. News XX, 167; Sill. Am. J. [2] L, 113; Zeitschr. Chem. 1870, 92.

Nachweis von Molybdänsäure.

Schönn (1) fand, dafs Molybdänsäure oder deren Salze durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine prächtig blau gefärbte Masse geben. Verdampft man die Schwefelsäure, so wird der Rückstand durch Oxydation farblos; neue Säure ruft die Färbung wieder hervor, wenn man nach kurzem Erwärmen von der Flamme entfernt und vollständig erhalten läfst. Bei gröfseren Mengen molybdäns. Verbindungen tritt die Blaufärbung in der Kälte durch Zusatz von wenig Alkohol oder Zucker zur concentrirten Schwefelsäure ein.

Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure.

F. Muck (2) stellt zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus dem Filtrat von Phosphorsäurefällungen zunächst reines phosphormolybdäns. Ammoniak dar, indem Er die sauren und ammoniakalischen Flüssigkeiten, welche bei Phosphorsäurebestimmungen erhalten werden, vereinigt und mit phosphors. Natron niederschlägt. Ist die vorhandene Menge der Molybdänsäure annähernd bekannt, so setzt man, zur Vermeidung des durch überschüssiges Reagens entstehenden Verlustes, auf 30 Th. derselben etwa 1 Th. Phosphorsäure hinzu. Der gut abgesetzte Niederschlag wird einigemale mit Wasser gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit sich milchig trübt, dann getrocknet und gewogen. Auf 100 Th. desselben werden nun 360 Th. Ammoniak, 1350 Th. Salpetersäure und 2 bis 3 Th. reine Magnesia abgewogen. Letztere löst man in der erforderlichen Menge der Säure, den gelben Niederschlag in der geringst möglichen vom Ammoniak, vereinigt beide Lösungen und filtrirt nach hinreichendem Stehen die phosphors. Ammoniak-Magnesia ab. Diese wird mit dem Rest des abgewogenen Ammoniaks ausgewaschen, das Filtrat in die Hauptmenge der Salpetersäure gegossen und nach

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 379; Zeitschr. Chem. 1870, 282; Chem. Centr. 1870, 530. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 377; Zeitschr. Chem. 1870, 283; Chem. Centr. 1870, 530.

einiger Zeit der sich abscheidende geringe gelbe Niederschlag durch Filtration entfernt. Die jetzt fertige Lösung enthält etwas mehr als 5 pC. Molybdänsäure, da in dem phosphormolybdäns. Ammoniak mindestens 90 pC. vorhanden sind.

Nachweis von Quecksilberflecken.

P. Scivoletto (1) beginnt die Untersuchung von Geweben auf anhängende Quecksilbersalze damit, dafs Er dieselben zerfasert, die zu einem Knäuel vereinigten Fäden in ein langes Probirrohr schiebt und darin mehrere Tage der Einwirkung von Chlorgas (in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche) aussetzt. Er entfernt dann das Chlor durch einen Luftstrom und erhitzt, bis sich weifse Dämpfe zeigen und die Fäden ein kohliges Ansehen bekommen. Hierauf wird der Rückstand mit Alkohol behandelt und die Lösung unter der Luftpumpe verdampft. Ein Theil des Zurückbleibenden wird der Prüfung mit Schwefelwasserstoff, ein anderer der mit Jodkalium unterworfen, der Rest in wenig Wasser gelöst mit einer kleinen blanken Kupferspirale in Berührung gebracht. Erscheint letztere geschwärzt, so wird sie mit Papier abgetrocknet und Joddämpfen ausgesetzt. Aether löst das gebildete Jodquecksilber und dasselbe zeigt sich nach dem Verdunsten als rother Rückstand.

Analyse von Gold- und Platinsalzen.

C. Scheibler (2) löst oder suspendirt die Gold- oder Platinsalze organischer Basen in Wasser und setzt bandförmiges Magnesium hinzu. Unter Wasserstoffentwickelung scheidet sich das Gold oder Platin in metallischem Zustande aus, nur bei schwerlöslichen Salzen ist gelindes Erwärmen oder Zusatz einer Säure erforderlich. Nach dem Decantiren und Filtriren läfst sich in der Lösung der

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 285; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 29. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 295; Zeitschr. Chem. 1869, 541; Zeitschr. anal. Chem. IX, 272; Chem. News XX, 107; Bull. soc. chim. [2] XIII, 48.

Analyse von Gold- und Platinsalzen.

organischen Substanz, welche erhalten bleibt, etwa vorhandenes Chlor bestimmen. Die Metalle müssen mit salzsäurehaltigem Wasser von überschüssigem Magnesium und Magnesiahydrat befreit werden, ehe man dieselben vollständig auf das Filter bringt. Die durch Glühen und Wägen erhaltenen Resultate sind genauer, wie die durch directes Glühen oder vorhergehendes Fällen der Schwefelmetalle erlangten, da weder durch Schäumen oder Spritzen Verlust eintritt, noch unverbrannte Kohle zurückbleiben kann.

Auch R. Böttger (1) empfiehlt Magnesium, und zwar in Pulverform, als Reductionsmittel für Metallsalze, besonders für Chlorverbindungen. Aufser Platin und Gold hat Derselbe auch Zink aus dem Chloride in metallischem Zustande gefällt.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

F. Schulze (2) schlägt vor, den Gehalt natürlichen Wassers an organischer Substanz durch Verbrennung des Abdampfungsrückstandes zu ermitteln. Jedoch gesteht Er zu, dafs hierfür eine Einigung über die in derselben anzunehmenden Kohlenstoffprocente, etwa 50, erforderlich ist. Zur Bestimmung wird 1 Liter Wasser mit einem zur Uebersättigung der kohlens. Salze ausreichenden Quantum Schwefelsäure versetzt, auf ein kleines Volumen verdampft und dann im Glühschiffchen zur Trockne gebracht. Nach Zugabe einer Menge Bleioxyd, welche gröfser ist, als für die Bindung der Schwefelsäure erforderlich, wird das Schiffchen in das hintere Ende eines wie gewöhnlich hergerichteten Verbrennungsrohrs geschoben. Die Verbrennung

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868 u. 1869, 87. — (2) Aus landwirthschaftl. Versuchsstation X, 516 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 494.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

geschieht in einem sehr langsamen Strom von Sauerstoff und die Producte werden durch zwei Varrentrapp-Will'sche Apparate geleitet, welche Barytwasser von bekanntem Gehalt enthalten. Die Menge der entstandenen Kohlensäure wird schliefslich durch Titriren des ungebunden gebliebenen Baryts mit Oxalsäure in einer Flasche festgestellt, aus welcher die Kohlensäure der Luft durch einen am Stopfen hängenden mit Kalilauge befeuchteten Faden entfernt war. Eine Anzahl mit wenigen Centigrammen Oxalsäure und Rohrzucker gemachter Versuche gab sehr genaue Resultate. Schulze (1) glaubt deshalb, diefs Verfahren auch zur Ausmittelung des Alkoholgehalts gewisser Flüssigkeiten gebrauchen zu können. Z. B. sollen in das Schiffchen etwa 0,5 Grm. Bier und die zur Bindung der Kohlensäure desselben nöthige Kalkmenge eingetragen werden und dann die Verbrennung des durch gelindes Erwärmen abdunstenden Weingeists erfolgen.

R. A. Smith (2) theilt in einer sehr ausführlichen Arbeit über die Aufsuchung organischer Substanz in Wasser diese letztere in verschiedene Klassen ein. Er unterscheidet 1) faulende; 2) leicht zersetzbare, wahrscheinlich faul werdende; 3) langsam zersetzbare; 4) frische organische; 5) alte organische; 6) vegetabilisch organische und 7) thierisch organische Substanz. 1) erkennt Er an der Entwickelung von Gasen, welche augenblicklich übermangans. Kali entfärben; 2) an der in ein bis zwei Minuten erfolgenden Zersetzung desselben Salzes; 3) aus dem Glühverlust des Abdampfungsrückstandes (mit Berücksichtigung der vorhandenen Carbonate); 4) wird geschätzt aus der Menge der im Wasser gegenwärtigen salpetrigen Säure; 5) aus derjenigen der Salpetersäure. Auf 6) wird aus der Abwesenheit von 7) geschlossen und letztere als vorhanden

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 513. — (2) Chem. News XIX, 278, 304; XX, 26, 112.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

angesehen, wenn sich ein ungewöhnlich hoher Gehalt an Kochsalz, natürlich mit Berücksichtigung anderer Quellen desselben, (meistens zugleich mit Salpetersäure), fand. Smith legt keinen Werth auf die Ermittelung des Ammoniakgehalts, da Er fand, daſs derselbe, besonders in flieſsendem Wasser, durch Verdunstung sehr rasch vermindert wird. Um so wichtiger erscheint Ihm die Schätzung der leicht zersetzbaren Substanz, da in dieser mit Wahrscheinlichkeit der Sitz aller Gefahren, mit Sicherheit der aller Unannehmlichkeiten, welche in dem Gebrauch unreinen Wassers liegen, zu suchen ist. Er prüft deshalb 1000 Grm. Wasser mit einer Chamäleonlösung, welche 2 Grm. im Liter enthält, und notirt nur die Mengen derselben, welche in ein bis zwei Minuten zersetzt werden. Er berechnet die dem verbrauchten Chamäleon entsprechende Sauerstoffmenge, da dieses Quantum das für die Reinigung des Wassers erforderliche repräsentirt. Natürlich sind Correctionen für vorhandene salpetrige Säure anzubringen und diese wird deshalb durch ein colorimetrisches Verfahren mit Jodkaliumstärke bestimmt.

Bezüglich der Schlüsse, welche auf die analytischen Resultate basirt werden, und der Besprechung der Arbeiten von Woods (1), Miller (2), Frankland (3) und Wanklyn (4) müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Nachweis von fermentartigen Substanzen.

C. F. Schönbein (5) fand, daſs Wasserstoffsuperoxyd durch alle noch wirksamen Fermente zerstört wird und dadurch ein Mittel bietet, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen. Er stellt das

(1) Jahresber. f. 1863, 701. — (2) Jahresber. f. 1865, 694. — (3) Jahresber. f. 1866, 761, 997; f. 1868, 839. — (4) Jahresber. f. 1867, 827; f. 1868, 295. — (5) Aus Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu Basel in J. pr. Chem. CVI, 257; N. Rep. Pharm. XVIII, 28; Zeitschr. Chem. 1869, 533; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 81; Dingl. pol. J. CXCI, 499.

Nachweis von fermentartigen Substanzen.

zu den Versuchen dienliche Wasserstoffsuperoxyd her, indem Er in einer Luft enthaltenden Halbliterflasche 10 Grm. destillirtes Wasser mit der gleichen Menge amalgamirter Zinkspähne eine Minute lang lebhaft schüttelt und dann filtrirt. Noch nach wochenlangem Stehen vermag die durchgelaufene Flüssigkeit einen gleichen Raumtheil Guajaktinctur von 1 pC. Harzgehalt, oder mit Hülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung auch den Jodkaliumkleister unter Mitwirkung des Malzauszugs (1) tief zu bläuen. Fügt man nun zu dem wasserstoffsuperoxydhaltigen Wasser nur so viel wirksame Hefe oder Emulsin (Mandelmilch), daſs die Flüssigkeit etwas getrübt wird, so hat letztere schon nach wenigen Minuten die Fähigkeit verloren, die Superoxydreaction hervorzubringen. Durch Kochen der Hefe oder Mandelmilch wird ihre gährungserregende Wirksamkeit und damit auch die Fähigkeit auf HO_2 zu wirken zerstört. Solche katalysirenden Substanzen fehlen in keinem Pflanzensamen und sind ebenfalls in Pilzen, Schwämmen, Algen u. s. w. vorhanden. Im Thierreich kommt besonders den Blutkörperchen die katalysirende Wirksamkeit in hohem Grade zu, auch wurde sie in Käfern, Raupen, Schnecken u. s. w. gefunden. Schönbein bezeichnet die fermentartigen Substanzen als albuminos, da ihre wässerigen Lösungen sich in der Siedehitze trüben und das dabei entstehende Gerinnsel von Essigsäure gelöst, von Salpetersäure gelb gefärbt wird. Er betont schlieſslich die besondere Wichtigkeit der angegebenen Reaction für die Untersuchung von Trinkwasser. Versuche mit Proben von letzterem, welche einer Cisterne entnommen waren, ergaben, daſs dasselbe erhebliche Mengen HO_2 zerlegte, während bloſses Aufkochen genügte, diese Wirksamkeit zu zerstören.

Nachweis von Blausäure.

Die von Schönbein (2) angegebene Prüfung auf Blausäure mittelst Guajakpapier und verdünnter Kupfer-

(1) Jahresber. f. 1868, 145. — (2) Jahresber. f. 1868, 865.

salzlösung hat Anlafs zu einer Reihe von Arbeiten gegeben. Nachweis von Blausäure.
Eckmann (1) in Upsala versuchte, auf dieselbe eine Methode für gerichtliche Untersuchungen zu begründen. Er säuert die verdächtige Flüssigkeit an, setzt, wenn sich mit Bleipapier Schwefelwasserstoff nachweisen läfst, Kupfervitriol hinzu und leitet nach einem von Almén angegebenen Verfahren eingetriebene Luft über ein mit Kupferlösung getränktes Guajakpapier. Durch Destillation und Prüfung der übergegangenen Flüssigkeit auf dieselbe Weise läfst sich die Untersuchung vervollständigen. Diefs Verfahren zeigte sich viel sicherer und schärfer, als das auf Bildung von Berlinerblau beruhende.

Maschka (2) erhielt die Reaction mit Mageninhalt und Urin eines Vergifteten direct auf Zusatz von weingeistiger Guajaklösung und Kupfersalz.

A. Vogel (3) fand das Schönbein'sche Verfahren einfacher und sicherer für den Nachweis des Cyangehalts von Tabakrauch, als die bisher gebrauchten. Die Bildung und Abscheidung von Berlinerblau ist umständlich, da sie ein wiederholtes Behandeln des Niederschlags mit Aether und Alkohol zur Entfernung gleichzeitig abgeschiedener Bestandtheile des Tabakrauches, welche die Farbe verdecken, verlangt. Als besser zeigte sich das Durchleiten des Rauches durch eine concentrirte Kalilösung, Neutralisiren derselben und Ueberführen des Cyans in Schwefelcyankalium durch Abdampfen unter Zusatz von Schwefelammonium. Ein alkoholischer Auszug gab mit Eisenchloridlösung die deutlichste Reaction, als der Rauch einer halben Cigarre durch Kalilauge geleitet war. Da sich

(1) Aus Upsala Läkareförenings Förhandlingar IV, Heft 3, 213 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 30; Zeitschr. anal. Chem. IX, 429. — (2) Aus Wien. med. Wochenschr. Nr. 49 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 31. — (3) N. Rep. Pharm. XVIII, 25; Chem. Centr. 1869, 608; Dingl. pol. J. CXCI, 254; J. pharm. [4] X, 441; Bull. soc. chim. [2] XII, 135; vgl. Jahresber. f. 1858, 661.

Nachweis von Blausäure.

eine weingeistige, ganz verdünnte und daher fast farblose Eisenchloridlösung durch einströmenden Tabakrauch sofort röthlich färbte, so scheint Schwefelcyanammonium bei der Verbrennung des Tabaks gebildet zu werden. Viel empfindlicher als die angegebenen Methoden erwies sich aber die Prüfung mit Guajakpapier. Doch mufs die zugefügte Kupfervitriollösung so verdünnt sein (0,1 Grm. in 50 CC. Wasser), dafs damit benetztes Papier durch kohlens. Ammoniak nicht im Mindesten gebläut wird. Der durch eine brennende Cigarre geblasene Rauch färbt ein richtig zubereitetes Reagenspapier sogleich deutlich blau. Auch die aus der beim Rauchdurchleiten angewendeten Kalilauge durch Salzsäure freigemachte Blausäure bewirkt augenblickliche Färbung und eben so verdünnte Salzsäure, durch welche nur ganz kurze Zeit hindurch geraucht wurde.

W. Preyer (1) hat ebenfalls mit Guajakpapier Blausäure im Tabakdampf, ferner in menschlichem Mundspeichel, in Kirschwasser und in Marasquino von Zara aufgefunden. Für die Nachweisung derselben in Blut zieht Er Guajaklösung vor, die mit so wenig Kupfersulfatlösung versetzt ist, dafs keine Trübung eintritt. Drei Jahre vorher bereitete Tinctur, welche dem Einflusse von Licht und Luft unterworfen gewesen war, gab noch gute Resultate. Bei der Untersuchung von Blut hat Preyer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt; der Inhalt der Vorlage gab noch deutliche Reaction, als das Blut eines Kaninchens, welches nur 9 bis 10 Secunden lang den Dunst von 60procentiger Blausäure geathmet hatte, direct nach dem in 25 Secunden erfolgenden Tod in die Retorte gebracht wurde.

E. Schaer (2) hat ermittelt, dafs aufser dem Cyanwasserstoff und dessen Metallverbindungen noch eine grofse

(1) Aus Pflüger's Arch. f. Physiol. 1869, 146 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 308. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 730.

Nachweis von Blausäure.

Zahl anderer Cyan enthaltender Körper die Bläuung kupferhaltiger Guajaklösung veranlafst. Er fand diefs zuerst bei Versuchen mit Ferrocyan- und Ferridcyankupfer, Ferrocyaneisen (Berlinerblau) und Ferridcyansilber, während Ferridcyaneisen (Turnbull's Blau) und die unlöslichen Cyan- und Ferrocyanverbindungen von Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Blei, Zinn, Quecksilber und Mangan keine Reaction hervorriefen (1). Ferner zeigte sich, dafs auch die löslichen Nitroprussid- und Schwefelcyanmetalle in Verbindung mit verdünnten Kupferlösungen die Guajaktinctur intensiv bläuen (wodurch, wie erwähnt, die leichte Nachweisbarkeit der Cyanverbindung im Tabakrauch und im Speichel zu erklären ist). Dann wurde ein gleiches Verhalten bei Cyansäure, Cyanäthyl, Cyanamyl und Senföl, so wie bei Schwefelcyansinapin enthaltenden wässerigen Auszügen aus Samen des weifsen Senfs beobachtet, während Bicyannaphtalin, Harnstoff, Harnsäure, Alloxantin und salpeters. Ammelin als wirkungslos befunden wurden. Zur Erklärung der eintretenden Reaction nimmt Schaer an, dafs die Gegenwart des Kupfers ein Austreten von Cyan veranlasse, welches unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure Wasser zersetze und durch den frei gemachten Sauerstoff mit Guajak eine wirkliche Ozonreaction hervorrufe.

Derselbe erwähnt noch, dafs sich die von Desaga (2) angegebene, von Boudet (3) und von G. Leube jun. (4) empfohlene Prüfung des Kirschwassers auf seine Aechtheit auf diese Cyannachweisung gründe, und dafs ferner Kirschlorbeerblätter weder an der lebenden Pflanze Blausäure ausdunsten, noch dieselbe nach dem Austrocknen durch

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 207. — (2) Jahresber. f. 1866, 826. — (3) J. pharm. [4] IX, 222. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 440; Zeitschr. anal. Chem. IX, 119; Dingl. pol. J. CXCIV, 359. (Leube giebt an, dafs die eingetretene blaue Färbung durch Schütteln sofort verschwindet.)

Nachweis von Blausäure.

Destillation (wegen Veränderung des gewöhnlich Emulsin genannten Fermentes) liefern.

R. Böttger (1) bestätigt die aufserordentliche Empfindlichkeit des Schönbein'schen Reagenspapieres und weist mit Hülfe desselben nach, dafs bittere Mandeln, Kerne von Pflaumen, Kirschen u. s. w. keine freie Blausäure enthalten, wohl aber beim Erwärmen mit Wasser in wenigen Augenblicken bilden. Er warnt jedoch vor Täuschungen, welche durch die von freiem und kohlens. Ammoniak hervorgerufene Bläuung herbeigeführt werden können, z. B. bei Prüfung von Tabakrauch.

G. Welborn (2) berichtet, dafs auch Chlorgas und Dämpfe von starker Salpetersäure diese Täuschung veranlassen.

E. Lebaigue (3) erweitert die Reihe von ähnlich wirkenden Körpern durch die Hinzufügung der Dämpfe von Untersalpetersäure, unterchloriger Säure, Jod und Brom. Er findet, dafs auch Lösungen von Chromsäure, chroms. Kali, salpetersaurem und chlorsaurem, sowie übermangans. Kali und auch verdünnte Schwefelsäure (vielleicht wegen einer Spur darin enthaltener Salpetersäure) Guajakpapier bläuen, gleichgültig, ob dasselbe mit verdünnter Kupferlösung oder nur mit destillirtem Wasser befeuchtet ist. Auch Sonnenlicht, zumal directes, wirkt färbend auf das Papier. Aus einer Discussion zwischen Gobley, Poggiale, Buignet und Roussin (4) ist nur zu erwähnen, dafs es räthlich erscheint, das Reagenspapier nie in die zu untersuchende Flüssigkeit, sondern ausschliefslich in die nach dem schwachen Ansäuern derselben entwickelten Dämpfe zu bringen.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868 u. 1869, 15, 27. — (2) Pharm. J. Trans. [2] X, 593. — (3) J. pharm. [4] IX, 107; Zeitschr. Chem. 1869, 352; Zeitschr. anal. Chem. IX, 429. — (4) J. pharm. [4] IX, 55.

Nachweis von Blausäure.

D. Huizinga (1) bemerkt, daſs die früher von Schönbein (2) angegebene Reaction auf blausäurehaltiges Blut mit Wasserstoffhyperoxyd in ihrem Werth dadurch sehr geschmälert wird, daſs jede saure Reaction des Bluts die Bräunung durch Wasserstoffhyperoxyd veranlaſst. Die verschiedensten Säuren (Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Essig-, Oxal-, Ameisen-, Wein- und Milchsäure) stimmen in dieser Hinsicht überein. Jedoch läſst sich aus dem spectroscopischen Verhalten der braunen Flüssigkeit bei Zusatz von weins. Eisenoxydul-Ammoniak mit Sicherheit auf die Gegenwart von Blausäure schlieſsen.

H. Ludwig (3) empfiehlt zum Nachweis des Cyans in nach dem Verfahren von O. Henry d. j. und E. Humbert (4) erhaltenem Jodcyan die Ueberführung desselben in Berlinerblau. Quantitäten Blausäure, welche ein Milligramm Cyansilber liefern, geben noch deutliche Nadeln von Jodcyan.

Reactionen von Schwefelcyanammonium.

J. Nicklès (5) giebt an, daſs die grüne Lösung von Manganchlorid in Aether durch Schwefelcyanammonium schön roth gefärbt wird. Wässerige Lösungen von Kobaltchlorür werden auf Zusatz von diesem Reagens ebenfalls roth, bei Gegenwart von Aether jedoch intensiv blau, wodurch ein Gehalt an Kobalt in Manganchlorür, welches farblos bleibt, entdeckt werden kann. Auflösungen von Molybdänsäure in Salzsäure nehmen auch eine rothe Färbung an, welche beim Schütteln mit Aether auf diesen übertragen wird; Wolframsäure zeigt analoges Verhalten. Chromsäure giebt ein Product, welches Aether mit brauner Farbe löst. Lösungen von Fluoralkalien führen in all diesen Fällen augenblicklich Entfärbung herbei, da sie mit den Metallen Doppelfluorüre bilden.

(1) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1868, 865 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 233. — (2) Jahresber. f. 1867, 807. — (3) Arch. Pharm. CLXXXVII, 56. — (4) Jahresber. f. 1857, 599. — (5) J. pharm. [4] IX, 273.

Nachweis von Schwefelcyanverbindungen.

Es gelang A. Leared (1), Schwefelcyanverbindungen in Harn und Blut dadurch aufzufinden, dafs Er beide beinahe zur Trockne verdampfte, mit Alkohol behandelte und allmälig Kalkmilch zufügte. Er erhielt ein schwach gelbes Filtrat, welches bei Zusatz von verdünntem Eisenchlorid Anfangs Eisenoxyd ausschied, aber sich durch mehr Chlorid bald roth färbte und nach dem Filtriren diese Farbe behielt. Dieselbe wurde freilich von Mineralsäuren leichter zerstört, wie die reiner wässeriger Lösungen von Schwefelcyaneisen; aber diefs ist nur ein gradueller Unterschied, der durch organische Substanzen bedingt sein kann. Ferner wurde die Färbung nicht durch Quecksilberchlorid aufgehoben, wie die von wässeriger Lösung, doch zeigte sich, dafs diefs bei letzterer nach dem Kochen auch nicht mehr geschieht.

Thierkohle konnte nicht zur Entfärbung des Urins verwendet werden, da sie Schwefelcyanverbindungen aus wässerigen Lösungen vollständig zurückhält. Zu bemerken ist noch, dafs das Schwefelcyankalium antiseptisch wirkt.

Titrirung von Schwefelcyanverbindungen.

Fr. Rüdorff (2) hat sich überzeugt, dafs die Bestimmung neutraler löslicher Schwefelcyanverbindungen durch Titriren mit Silberlösung eine völlig zuverlässige ist.

Erkennung von Methylalkohol.

J. T. Miller (3) schüttelt Salpeteräther, um in demselben Methylalkohol nachzuweisen, zuerst mit wasserfreiem kohlens. Kali zur Entfernung von Säure und Wasser so lange, bis hiervon nichts mehr gelöst wird. Dann bringt Er, nach dem Abgiefsen vom Potascheüberschufs, Pulver von geschmolzenem Chlorcalcium hinzu und destillirt im Wasserbade alles ab, was beim Siedepunkt des Wassers übergeht. Zum Destillationsrückstand wird Wasser gegeben und nun die zur Prüfung nöthige Menge Flüssigkeit abdestillirt. Diese oxydirt man mit chroms. Kali und Schwefel-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 16. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 284; Chem. News XIX, 270; vgl. Jahresber. f. 1869, 55. — (3) Pharm. J. [2] X, 465; Arch. Pharm. CLXXXIX, 124.

säure, behandelt das Destillat mit einem kleinen Ueberschufs von kohlens. Natron, concentrirt durch rasches Eindampfen und säuert mit Essigsäure schwach an. In einem Reagensglase werden zwei Tropfen verdünnte Essigsäure und etwas salpeters. Silber hinzugegeben; war der Salpeteräther rein, so wird die Lösung dunkler, oft vorübergehend roth, bleibt aber klar; war nur 1 pC. Methylalkohol vorhanden, so tritt Bräunung und Trübung bis zur Undurchsichtigkeit ein und die Röhre wird mit einer dünnen Schicht Silber bedeckt.

Nachweis von Chloroform.

L. E. Maréchal (1) treibt zur Auffindung und Bestimmung von Chloroform in Harn durch letzteren einen Luftstrom, der durch eine rothglühende Porcellanröhre weiter geleitet wird. Das bei der Zersetzung der mitgeführten Chloroformdämpfe frei gewordene Chlor wird beim Durchgang durch einen Liebig'schen Kugelapparat (welcher mit Silberlösung gefüllt ist) absorbirt und als Chlorsilber gewogen. Sein Gewicht dient zur Berechnung der vorhanden gewesenen Menge Chloroform.

Erhitzt man Harn, der nach Chloroforminhalationen gelassen ist, mit einigen Tropfen Fehling'scher Kupferlösung, so erfolgt eine Reduction, die aber nicht durch Glycose, sondern nach Maréchal's Untersuchungen durch Chloroform veranlafst wird.

E. Baudrimont (2) bestätigt die reducirende Wirkung des Chloroforms auf alkalische Kupferlösung und führt sie auf die bei der Zersetzung des ersteren durch Alkalien entstehende Ameisensäure zurück. Die Reaction ist sehr empfindlich; ein oder zwei Tropfen Chloroform in 100 CC. Wasser gelöst reduciren beim Erwärmen eine

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 99 aus Dessen Dissertation durch Pharm. Centralb. 1868, 362; N. Rep. Pharm. XVIII, 500; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 171. — (2) J. pharm. [4] IX, 410; Zeitschr. Chem. 1869, 728; Zeitschr. anal. Chem. IX, 269; Chem. News XX, 60.

Nachweis von Chloroform.

kleine Menge weins. Kupferoxyd-Kali fast augenblicklich. Jedoch findet die Reduction nur im Moment der Zerlegung des Chloroforms statt; wird diese ohne das Kupfersalz bewerkstelligt und dasselbe nachträglich zugegeben, so bleibt die Reaction aus; ebenso bei Anwendung ameisens. Salze. Dafs die Umsetzung der Gleichung :

$$C_2HCl_3 + 5\,KO + 4\,CuO = 3\,KCl + 2\,Cu_2O + HO + 2\,KOCO_2$$

entspricht, geht daraus hervor, dafs 10 CC. einer Kupferlösung mit 0,15 Grm. Kupfer genau durch 12 CC. einer Lösung von Chloroform in alkoholhaltigem Wasser, welche $^1/_{10}$ Aeq. (1,195 Grm.) in 100 CC. enthielt, reducirt wurden. In 12 CC. sind 0,1434 Grm. Chloroform gelöst und diese entsprechen 0,15 Grm. Kupfer.

Die reducirende Wirkung kommt natürlich auch den Substanzen zu, bei deren Zersetzung Chloroform gebildet wird, wie für Chloral, Trichloressigsäure und zusammengesetzte Perchloräther nachgewiesen wurde. Aehnlich verhält sich Bromoform, zeigt sich aber viel weniger energisch und führt vollständige Reduction erst gegen 120° im zugeschmolzenen Rohr herbei. Letzteres ist auch bei Jodoform der Fall, obwohl beim Kochen in offenen Gefäfsen gar keine Einwirkung stattfindet. Einfach- und Zweifach-Chlorkohlenstoff, Dichloräthylchlorür, Aethylenchlorür und -bromür reduciren Kupferlösung durchaus nicht, es lassen sich daher Verunreinigungen des Aethylenchlorürs mit Chloroform leicht nachweisen und entfernen. Vielleicht ergiebt sich bei weiterer Untersuchung, dafs die Reaction zur volumetrischen Bestimmung des Chloroforms dienen kann.

Nachweis von Alkohol in Chloroform.

A. Blachez (1) bringt zur Prüfung des Chloroforms auf Alkohol einige Gramme in ein trockenes Probirrohr, stellt ein Stängelchen von möglichst trockenem Aetzkali

(1) J. pharm. [4] IX, 289; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 472; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 93; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 582; Chem. News XX, 191.

hinein, bewegt fünf Minuten lang und entfernt dann das Kali. Wird jetzt das Chloroform mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt und eine kleine Menge Kupfervitriollösung zugefügt, so scheidet sich Kupferoxydhydrat ab, wenn durch vorhandenen Alkohol Kali in Lösung gebracht war. Reines Chloroform kann diese Reaction nicht veranlassen, da caustisches Kali in demselben unlöslich ist.

Nachweis von Alkohol in Chloroform.

A. Vogel (1) bemerkt hierzu, dafs Er schon längere Zeit ein anderes, auf der zuletzt angegebenen Eigenschaft beruhendes Verfahren anwendet. Er setzt zu dem vom Kali abgegossenen Chloroform Pyrogallussäure; tritt in Berührung mit Luft gelbliche oder braune Färbung ein, so ist das Vorhandensein von kleineren oder gröfseren Alkoholmengen nachgewiesen. Noch einfacher, wenn auch etwas weniger scharf, ist die Prüfung des mit Aetzkali geschüttelten Chloroforms durch feuchtes rothes Lackmuspapier. Werden einige Tropfen des alkoholhaltigen Präparats auf letzteres gebracht, so entsteht an der Berührungsstelle ein deutlich blauer Fleck.

Nachweis von Anilin.

B. Tollens und Fischman (2) beobachteten, dafs die Chlorkalkreaction auf Anilin durch die Gegenwart von Ammoniak oder von Ammoniaksalzen verhindert wird, wenn man nicht einen sehr grofsen Ueberschufs von Chlorkalk anwendet.

Reaction auf Phenol.

Eine neue Reaction auf Phenol wird von C. Crump (3) angegeben. Fügt man Kalistücke zu einer Lösung von Phenol in Chloroform, so überziehen sie sich mit einer rosenrothen Rinde, welche sich allmälig in der Flüssigkeit auflöst. Die Reaction geht unter grofser Erhitzung vor sich, die zuerst rothe Mischung wird bald braun und dick.

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 306; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 478. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 442; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 189. — (3) Chem. News XX, 126; Zeitschr. Chem. 1869, 727; Bull. soc. chim. [2] XIII, 92.

Reaction auf Phenol.

Die rasch nachlassende Einwirkung kann durch gelindes Erwärmen erneuert werden, bis die weiter zugefügte Menge Kalihydrat das dreifache Gewicht des vorhandenen Phenols ausmacht. Das Endproduct der Reaction ist eine braune amorphe Masse, löslich in alkalischen Flüssigkeiten und daraus wieder durch Säuren fällbar. Es scheint eine Mischung zweier Substanzen zu sein, welche in ihrer Löslichkeit in Alkalien und ihrem Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure sich unterscheiden. Die eine Substanz löst sich sehr leicht in kohlens. Natron oder -Kali, weniger leicht in concentrirter Schwefelsäure. Aus der letzteren Lösung wurde durch Wasser ein Körper niedergeschlagen, welcher gegen Alkalien sich wie Rosolsäure verhielt. Die andere Substanz löst sich weniger leicht in Alkalien, dagegen sehr leicht in concentrirter Schwefelsäure zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher durch Verdünnung nichts ausgeschieden wird. Bei Anwendung von Vierfach-Chlorkohlenstoff an der Stelle von Chloroform tritt in der Kälte keine Einwirkung ein, bei 100° nimmt die Flüssigkeit die Farbe der Rosolsäure an. Wird Kreosot von Holztheer mit Chloroform und Kali behandelt, so tritt eine der vorhergehend beschriebenen sehr ähnliche Reaction auf, aber das Product der Einwirkung liefert mit Schwefelsäure eine tief rothe Lösung, aus welcher Wasser einen braungrünen Niederschlag fällt. Aufserdem färben die aus Phenol auf solche Art erhaltenen Producte in alkalischer Lösung Seide und Wolle braun, während die aus Kreosot gewonnenen Producte keine färbende Kraft besitzen.

Phenyls. Kali als Reagens auf Wasser.

J. Romei (1) gebraucht phenyls. Kali zur Nachweisung kleiner Wassermengen in Aether. Dasselbe ist in gut getrocknetem Zustande in wasserfreiem Aether fast

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 120; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 390; Chem. News XIX, 191; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 85; Zeitschr. Chem. 1870, 288; Chem. Centr. 1870, 529.

unlöslich, in wasserhaltigem aber theilweise löslich und der nicht gelöste Theil färbt sich nach einiger Zeit rothbraun. Hierdurch liefsen sich noch 0,25 pC. Wasser in Aether erkennen.

Reaction auf Toluidin.

Berthelot (1) bemerkt, dafs man die Reaction auf Toluidin mit den kleinsten Spuren desselben erhalten könne, indem man die wässerige Lösung desselben mit Aether schüttele, den abgehobenen Aether in einer kleinen Schale verdampfe, 2 oder 3 CC. zweifach-gewässerte Schwefelsäure hinzusetze und nun die Dämpfe von rauchender Salpetersäure hinzutreten lasse, wodurch die schöne blaue Färbung eintrete.

Trennung der Ameisensäure von ihren Homologen.

E. Barfoed (2) behandelt die Mischung von Säuren der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ unter Erwärmen mit Bleioxyd, bis deutliche alkalische Reaction hervortritt. Längere Digestion mufs vermieden werden, um die Bildung des in Weingeist schwer löslichen dreibasischen essigs. Bleioxyds zu verhindern. Darauf wird die von dem Ungelösten getrennte Flüssigkeit mit fünf- bis sechsmal so viel Weingeist gemischt und in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden hingestellt. Hierdurch schlägt sich das ameisens. Bleioxyd nieder, wogegen das essigsaure gelöst bleibt, wie sich dadurch kund giebt, dafs die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt. Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure nehmen durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd eine alkalische Reaction an, welche durch Mischen mit Weingeist und Stehen nicht verschwindet. Das basische Salz der Capronsäure ist sogar in Weingeist löslicher als in Wasser.

Bestimmung der Essigsäure im Wein.

E. Kissel (3) hat das von J. Nefsler in Seinem

(1) In der früher angeführten Abhandlung. — (2) Aus Det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Oversigter 1869 in J. pr. Chem. CVIII, 14; Chem. Centr. 1870, 319. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 416; Zeitschr. Chem. 1870, 284; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 85; J. pharm. [4] XI, 450 und XII, 355.

Bestimmung der Essigsäure in Wein.

Werke : Der Wein, seine Bestandtheile und seine Behandlung, S. 103, zur Bestimmung der Essigsäure im Wein angegebene Verfahren geprüft. Dasselbe besteht darin, daſs der Unterschied zwischen der im Wein und in seinem Abdampfungsrückstand vorhandenen Säuremenge mit Hülfe von Natronlauge bestimmt und als Essigsäure berechnet wird. Beim Eindampfen erleidet jedoch der Wein Veränderungen, welche besonders die Säuren oder sauren Salze desselben betreffen. Wird die freie Säure mit Natronlauge genau neutralisirt, so zeigt der Rückstand nach dem Eintrocknen wiederum saure Reaction. Beim Eindampfen in der von Neſsler angegebenen Weise verschwindet aber auch nicht flüchtige Säure. 50 CC. eines Hallgartener Weiſsweines bedurften zur Neutralisation 37,95 CC. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. Als nun dieselbe Menge fünfmal mit Wasser vermischt der Destillation unterworfen wurde, verlangten die vereinigten Destillate 5,35 CC., der Destillationsrückstand 29,95 CC. Natronlauge. Nach dem völligen Eintrocknen von 50 CC. Wein erforderte der Rückstand nur 19,75 CC. Natron. Als vollkommen zuverlässig erwies sich dagegen die von Fresenius (1) für die Bestimmung der Essigsäure im rohen essigs. Kalk vorgeschlagene Destillation unter Zusatz einer Phosphorsäure von 1,12 spec. Gewicht. Wird dieselbe fünfmal unter jeweiligem Wasserzusatz wiederholt, so betragen die Differenzen zwischen einer zugegebenen und der im Destillate gefundenen Essigsäuremenge höchstens 0,2 pC. Auf 50 CC. Wein müssen zur nothwendigen Erhöhung des Siedepunkts 20 CC. der Phosphorsäure zugesetzt werden. Doch tritt hierdurch ein Verlust an Essigsäure, wahrscheinlich durch Aetherbildung, ein, wenn nicht der Alkohol vorher nach dem Uebersättigen der Säure mit Natron oder besser Barytwasser abdestillirt wird. Zusatz von Traubenzucker, Wein-

(1) Jahresber. f. 1866, 818.

stein, Glycerin und Weinextract (durch Eintrocknen auf dem Wasserbade hergestellt) zeigte sich ohne Einflufs auf das Resultat, wenn nicht weiter, wie bis zum Zurückbleiben von 20 CC. Destillationsrückstand concentrirt wird. Nur bei wenigen Versuchen von einer grofsen Reihe, welche mit verschiedenen Weinen angestellt wurden, liefs sich Chlor im Destillat durch Opalisiren bei Silbersalzzusatz erkennen. Wegen des angewandten Apparats mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Bestimmung der Baldriansäure.

A. Zavatti und F. Sestini (1) zersetzen baldrians. Salze in einem Destillirapparate mit verdünnter Schwefelsäure, wiederholen die Destillation zweimal nach Zusatz von 50 Grm. Wasser, sättigen dann das Destillat mit Barytwasser, filtriren von abgeschiedenem schwefels. Baryt, dampfen zur Hälfte ein und fällen mit überschüssigem salpeters. Silber. Ein Ueberschufs desselben macht (in wässeriger Lösung) das baldrians. Silber schwerer löslich. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, ist aber während aller Operationen sorgfältig vor dem Lichte zu schützen. 100 CC. Wasser von 14 bis 20° lösen höchstens 0,287 Grm. frisch dargestelltes baldrians. Silber, weshalb sich bei dem beschriebenen Verfahren ein (im Mittel) 6 pC. der wasserfreien Baldriansäure betragender Verlust ergiebt, für welchen eine Correction anzubringen ist.

Titrirung mit Oxalsäure.

G. Städeler (2) empfiehlt, statt der Oxalsäure, welche schwierig rein zu erhalten sei, das saure Kalisalz $\mathrm{C_2HKO_4}$ bei dem Titrirverfahren anzuwenden, und zwar 12,8 Grm. in 1000 CC. Wasser gelöst als $^1/_{10}$ Normallösung für alkalimetrische Versuche. Für die Titrirung der Chamäleonlösung würde dieselbe $^2/_{10}$ Aeq. Oxalsäure entsprechen. Das zweifach-oxals. Kali krystallisirt bald wasserfrei, bald mit

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 388; Zeitschr. Chem. 1870, 288; Chem. Centr. 1870, 529. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 13 (Anmerk.).

1 Aeq. Wasser, ist aber nach dem Trocknen bei 100° stets wasserfrei. Städeler empfiehlt, das Salz aus kohlens. Kali und Oxalsäure darzustellen.

Bestimmung der Weinsäure.

J. F. Martenson (1) versuchte vergebens Weinsäure mit Chamäleon zu titriren oder durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure in Kohlensäure überzuführen. Er fällt dieselbe deshalb durch neutrale Chlorcalciumlösung unter Zusatz einiger Tropfen Kalkwasser, unter Vermeidung eines gröſseren Chlorcalciumüberschusses, rührt um, ohne die Wände der Schale, in welcher die Fällung stattfindet, zu berühren und läſst einige Stunden stehen. Der krystallinisch gewordene Niederschlag wird auf ein bei 100° getrocknetes Filter gebracht, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit Alkohol von 80 bis 85 pC. drei- bis viermal ausgewaschen, bei 100° getrocknet und als 2 CaO, $C_8H_4O_{10}$ + 8 HO gewogen. Versuche ergaben, daſs der weins. Kalk in Alkohol von 85 pC. nur spurenweise löslich ist, während 326,803 Grm. bei 18° gesättigter wässeriger Lösung 0,137 Grm. Rückstand hinterlieſsen. 1 Th. ist also in 2385,4 Grm., oder genauer bei Reduction der Wägung auf den luftleeren Raum in 2388,6 Th. Wasser löslich.

Als 0,737 Grm. bei 100° getrocknetes weins. Kali wie angegeben gefällt, aber mit Wasser ausgewaschen wurden, resultirten 0,766 Grm. weins. Kalk; statt 0,413 Grm. Weinsäure wurden also 0,390 Grm. gefunden. Bei abwechselndem Waschen mit Wasser und Alkohol wurden von 0,463 Grm. Weinsäure 0,447 Grm. erhalten. In lufttrockenem Seignettesalz fanden sich nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol statt 0,468 Grm. 0,456 Grm. Weinsäure, in getrocknetem weins. Kali 0,370 Grm. statt 0,374 Grm.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 23; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 539; Arch. Pharm. CLXXXVIII, 202; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 158; N. Rep. Pharm. XVIII, 352; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 478; Zeitschr. Chem. 1869, 444; Chem. News XIX, 179; Bull. soc. chim. [2] XIII, 52.

Ist neben Weinsäure zugleich Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zugegen, so neutralisirt man diese nahezu mit kohlens. Kalk, erwärmt, um die Kohlensäure zu vertreiben, und stumpft schliefslich mit Kalkwasser ab. Weins. Kalk ist in Chlorcalcium löslich, noch mehr in Salmiak, wird aber zu diesen Lösungen Alkohol zugesetzt, so scheidet er sich leichter und vollständiger ab. Deshalb wird man immer, wenn es die zu analysirende Verbindung zuläfst, den Niederschlag durch Alkoholzusatz unlöslicher machen.

Löslichkeit des Weinsteins.

E. Kissel (1) hat Versuche über die Löslichkeit des Weinsteins in wässerigen und alkoholischen Flüssigkeiten angestellt. Er fand, dafs 1 Th. Weinstein bei 10° 230,1 Th., bei 15° 203,1 Th., bei 22° 162,1 Th. Wasser zur Lösung bedarf; oder dafs 1000 CC. Lösung von 10° 4,034; von 15° 4,924 und von 22° 6,170 Grm. enthalten. In 1000 CC. Alkohol von 6 pC. lösten sich bei 12° 3,139 Grm., von 8 pC. 2,779 Grm., von 9 pC. 2,643 Grm., von 10 pC. 2,487 Grm. und von 12 pC. 2,267 Grm. Weinstein. Diese Daten wurden durch Wägung gefunden, gleichzeitig angestellte Titrirungen ergaben nur kleine Abweichungen. In Alkohol von 10 pC. wurden bei Zusatz von 0,2 pC. Essigsäurehydrat 0,063 Grm. Weinstein weniger gelöst, wie in Alkohol allein, bei Zusatz von 0,1 pC. Weinsäure sogar 0,567 Grm. weniger, so dafs nur 1,920 Grm. im Liter gelöst blieben.

In einer Reihe der bei den Löslichkeitsbestimmungen des Weinsteins dargestellten Lösungen wurde der Gehalt nach der Methode von Berthelot und de Fleurieu (2) ermittelt. Es zeigte sich hierbei, dafs, wie Diese bereits angegeben haben, für je 10 CC. Weinsteinlösung durchschnittlich 0,002 Grm. Weinstein in der Aether und Alko-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 409; Zeitschr. Chem. 1870, 286. — (2) Jahresber. f. 1863, 710.

hol enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleiben. Auch das Verfahren zur Bestimmung freier Weinsäure neben der im Weinstein vorhandenen gab recht befriedigende Resultate.

Säurebestimmung in Traubenmost.

L. Pasteur (1) ermittelt den Säuregehalt von Most durch ein mit Normalschwefelsäure titrirtes Kalkwasser. Ein kleiner Ueberschuſs, für welchen man ein bis zwei Tropfen in Abrechnung bringt, genügt, eine Aenderung im Farbenton des Mostes herbeizuführen. Nach einiger Zeit trübt sich die titrirte Flüssigkeit und es setzen sich körnige Krystalle von neutralem weinsaurem, oder, jedoch seltener, von weins. und äpfels. Kalk ab. Dieses Doppelsalz enthält gleiche Aequivalente beider nebst 16 Aeq. Wasser und ist unter dem Mikroscop leicht von dem einfachen Salz zu unterscheiden. Trübungen, die während des Titrirens eintreten, stören das Resultat in keiner Weise, durch sie wird die Färbung der Flüssigkeit oft noch bemerklicher. Rothes Lackmuspapier ist unbrauchbar zur Erkennung der Endreaction, da Lösungen von äpfels. und weins. Kalk, gleich dem essigsauren, alkalisch reagiren. Ist der zu untersuchende Most sehr trübe, so setzt man Kalkwasser hinzu, bis Lackmuspapier gebläut wird, filtrirt dann und vollendet die Titrirung in einem aliquoten Theil des klaren Filtrats durch Zusatz bis zur Farbenänderung.

Erkennung der Citronsäure.

H. Kämmerer (2) weist Citronsäure neben anderen Fruchtsäuren mit Hülfe des von Ihm bereits beschriebenen Barytsalzes (3) nach. Er setzt zu der löslichen citrons. Verbindung einen Ueberschuſs von essigs. Baryt und erhitzt den amorphen Niederschlag mit der Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäſse auf dem Wasserbade mehrere Stunden

(1) Aus Études sur le vin in Dingl. pol. J. CXC, 139; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 86. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 298; Zeitschr. Chem. 1870, 283; Chem. Centr. 1870, 131. — (3) Jahresber. f. 1868, 539.

Erkennung der Citronsäure.

lang. Gewöhnlich hat sich schon nach zwei Stunden das Anfangs grofse Volumen des Niederschlages sehr vermindert, da derselbe schwer und körnig geworden und völlig in das mikrokrystallinische Salz $Ba_6(C_6H_5O_7)_4+7H_2O$ übergegangen ist. In den Filtraten erzeugt essigs. Blei, auch wenn sie reichlich essigs. Baryt enthalten, keinen Niederschlag von citrons. Blei. Aus den zu untersuchenden Flüssigkeiten mufs man jedoch vor dem Zusatz des Barytsalzes die etwa vorhandenen Basen, wie Kalk, Eisen, entfernen und das Filtrat neutralisiren. Sehr verdünnte Lösungen sind nach der Fällung mit Baryt auf ein kleines Volumen einzudampfen, da bei grofser Verdünnung stets nur das nadelförmige Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ entsteht. 50 Grm. Lösung von 0,1 Grm. $2Na_3(C_6H_5O_7) + 11H_2O$ gaben mit essigs. Baryt sofort keinen Niederschlag, beim Erwärmen trat erst amorphe Fällung ein, die nach kurzer Zeit nadelförmig krystallinisch wurde und dann nach dem Eindampfen in die characteristischen klinorhombischen Formen überging. 0,02 Grm. citrons. Natron oder 0,0107 Grm. $C_6H_8O_7$ gaben noch so reichliche Mengen Barytsalz, dafs wohl der fünfte Theil zur Erkennung hingereicht hätte.

Kämmerer knüpft hieran einige Bemerkungen über die Reactionen der Fruchtsäuren. Aus der heifsen Lösung von basischem Eisenchlorid fällt neutrales citrons. Ammoniak einen hellgelben Niederschlag, der sich im Ueberschufs des letzteren wieder vollständig auflöst. Daraus erklärt sich, warum häufig in der Lösung des citrons. Salzes durch Eisenchlorid kein Niederschlag erhalten wird. Ebenso verhält sich das Natronsalz; in der Kälte entsteht die gelbe Eisenverbindung häufig erst nach einigen Minuten und vermehrt sich noch nach Stunden. Daraus folgt, dafs Aconitsäure und Citronsäure durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid nicht unterschieden, noch weniger aber vermöge desselben getrennt werden können, da sich dem aconits. Eisen auch citronsaures beimengt. Beim Eintropfen einer neutralen Lösung von Eisenchlorid in eine heifse Lösung

Erkennung der Citronsäure.

von neutralem weins. Ammoniak entsteht sofort ein starker hellgelber Niederschlag. Deshalb ist Eisenchlorid auch unbrauchbar zur Trennung und Unterscheidung von Weinsäure und Bernsteinsäure.

Citrons. Blei, aus dem Natronsalz mit überschüssigem salpeters. Blei gefällt, schmilzt in siedender Flüssigkeit zu einem einzigen knetbaren Klumpen zusammen, der nach längerem Erhitzen sowohl wie nach dem Erhalten zu glasglänzendem Pulver von $Pb_3(C_6H_5\Theta_7)_2 + 3H_2\Theta$ zerfällt. Weinsaures Ammoniak mit 2 Aeq. Base und das entsprechende bernsteins. Natron erzeugen in salpeters. Blei Niederschläge, welche sich bei raschem Erhitzen ähnlich verhalten. Von dem äpfels. Blei unterscheiden sich dieselben nur dadurch, dafs sie keine klare Flüssigkeit bilden. Ist jedoch die Aepfelsäure nicht ganz rein, so gleicht ihr Bleisalz ganz dem citronsauren oder weinsauren.

Bestimmung der Chinaalkaloïde.

J. de Vry (1) hat sich überzeugt, dafs das als Zersetzungsproduct des Chinins angesehene Chinidin schon in den Chinarinden vorkommt und deshalb Seine Methode (2) zur Bestimmung der Chinabasen bedeutend modificirt. Er wägt jetzt von dem feinen, bei 100° getrockneten Pulver der Rinden 10 Grm. ab, und bringt dasselbe in 80 CC. Salzsäure von 4 pC. Nach 24 Stunden filtrirt Er durch eine lange Glasröhre, welche an dem einen ausgezogenen Ende durch ein Bimssteinstückchen unvollkommen geschlossen ist; die Anfangs trübe durchlaufende Flüssigkeit wird zurückgegossen, bis sie völlig klar erscheint. Das Auswaschen des Pulvers geschieht durch anhaltendes Aufgiefsen von verdünnter Salzsäure und wird fortgesetzt, bis die ganze Menge des Auszuges etwa 150 Grm. beträgt. Darauf übersättigt man mit Aetznatron und schüttelt; war der Ueberschufs hinreichend grofs, so schwimmen weifse

(1) Aus Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869, 289 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 305. — (2) Jahresber. f. 1862, 728.

Bestimmung der China-alkaloïde.

zusammenhängende Flocken in der dunkelrothen Flüssigkeit. Nach 24 Stunden wird filtrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen, der Niederschlag durch Auflegen des Filters auf Fliefspapier so weit getrocknet, dafs er bröcklich geworden und dann vom Filter abgenommen und in 20 Grm. Alkohol von 0,8 sp. G. gebracht. Das Gemenge erhitzt man im Wasserbade bis zum Kochen, giefst ab, filtrirt und behandelt den Rückstand noch zweimal mit Alkohol. Die klaren und fast farblosen Filtrate werden in einem Schälchen eingedampft und bis zum Aufhören der Gewichtsabnahme getrocknet. Durch eine gleiche Behandlung einer zweiten Rindenportion wird der so gefundene Alkaloidgehalt controlirt. Nun vereinigt man die bei den Analysen erhaltenen Alkaloïde, löst in 20 Grm. verdünnter Essigsäure und setzt concentrirte Jodkaliumlösung zu. Meistens entsteht ein harzartiger Niederschlag, der nach Zusatz einer kleinen Menge starken Alkohols bei anhaltendem Rühren entweder verschwindet oder sandig wird. In letzterem Falle ist der Niederschlag nach 24 Stunden zu filtriren, mit Weingeist auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen. Er ist jodwasserstoffs. Chinidin, 100 Th. entsprechen 71,68 Th. Chinidin. Das Filtrat wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit; eine entstehende Trübung ist durch einige Tropfen Schwefelsäure zu beseitigen. Durch Schütteln mit etwas starker Natronlauge und 15 CC. Aether wird jetzt das Cinchonidin abgeschieden, während das Chinin sich im Aether löst. Seine Lösung wird eingedampft, nachdem der Rückstand nochmals mit Aether behandelt ist; sie liefert das Chinin mit etwas amorphem Alkaloid und häufig auch Spuren von Cinchonidin verunreinigt. Die alkalische Flüssigkeit ist anzusäuern, wenn nöthig zu filtriren und dann mit Natronlauge zu fällen, um das Cinchonin mitsammt dem beigemengten Cinchonidin zu erhalten. Eine Trennung beider ist wegen der zu geringen Menge unthunlich; nach dem Lösen in wenig Schwefelsäure und Kochen mit Kalk-

Bestimmung der China-alkaloïde.

carbonat läfst sich das letztere qualitativ nachweisen, da es sich aus der heifs filtrirten Lösung bald in seideglänzenden Krystallen ausscheidet, während das löslichere Cinchoninsulfat in der Mutterlauge bleibt.

H. Hager (1) behandelt 10 Grm. Chinarinde zuerst mit etwa 130 Grm. Wasser und 20 Tropfen Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht in der Wärme kurze Zeit hindurch, setzt dann 15 Grm. verdünnte Schwefelsäure von 1,115 spec. Gewicht hinzu und kocht etwa 20 Minuten lang. Nach dem Erhalten wird die Masse durch Wasserzusatz auf 110 CC. gebracht, filtrirt und das gemessene Filtrat mit 50 CC. kalt gesättigter Pikrinsäurelösung gefällt. Der Niederschlag wird nach halbstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Da das Aequivalentgewicht des Cinchonins wenig geringer ist, als das von Chinin und Chinidin, so kann man aus dem auf 100 CC. Filtrat bezogenen Gewicht des Pikrates mit genügender Genauigkeit die Menge der vorhandenen Alkaloïde berechnen.

Bestimmung des Morphins.

Saint-Plancat (2) beschreibt ein Verfahren der Opiumuntersuchung, welches von dem Guilliermond-schen (3) dadurch abweicht, dafs die alkoholische Lösung des Opiums mit überschüssigem Ammoniak versetzt und gekocht wird. Durch Verdampfen des letzteren soll die Krystallisation des Morphins erleichtert und beschleunigt werden. Das Narcotin ist nach Guibourt's Angabe durch Ausziehen mit Aether zu entfernen. Bei genauen Bestimmungen mufs das Morphin vor der Wägung aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Reaction auf Narceïn.

W. Stein (4) erkannte in der verdünnten Jodlösung ein ausgezeichnetes Reagens auf festes Narceïn. Die

(1) Aus Pharm. Centralhalle 1869, 145 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 477; Bull. soc. chim. [2] XIII, 511. — (2) J. pharm. [4] IX, 47. — (3) Jahresber. f. 1867, 869. — (4) J. pr. Chem. CVI, 310; Zeitschr.

Krystalle werden durch wenig Jod violett, durch mehr tief blau gefärbt. Chloroform entzieht denselben das Jod nicht, während alles, was das Narceïn löst, die Färbung aufhebt. Zur Hervorrufung der letzteren in Lösungen braucht man nur Kaliumzinkjodid mit einem Tropfen Jodlösung zuzufügen; bei einer Verdünnung von 1 Narceïn : 2500 Wasser wird sie in einiger Zeit nach dem Schütteln mit etwas Aether noch wahrnehmbar. Eine Lösung von Jod in Jodkalium liefert einen braunen Niederschlag, der erst nach der Entfernung des freien Jods (durch Wasser oder Ammoniak) blau erscheint. Kein anderes Opiumalkaloid verhält sich ähnlich.

Unterscheidung des Morphins und Papaverins.

Hofmann und C. Schroff (1) unterscheiden Morphin und Papaverin mit Hülfe von Kaliumcadmiumjodid. Dasselbe giebt mit letzterem einen massigen, aus weifsen atlasglänzenden Schuppen bestehenden Niederschlag, während es mit ersterem noch bei 1000facher Verdünnung schöne nadelförmige Krystalle bildet, die das Mikroscop leicht nachweist.

Abscheidung von Strychnin.

P. Bert (2) benutzt die schon früher von Ihm beobachtete Eigenschaft der Phenylsäure, Strychninsalze aufzulösen (3), zur Auffindung der letzteren. Eine Lösung von 0,2 Grm. salzs. Strychnin in 100 Grm. Wasser bildet beim Schütteln mit einigen Tropfen Phenylsäure eine Emulsion, aus welcher durch Filtriren die Phenylsäure verbunden mit allem Strychnin abgeschieden werden kann. Durch Behandeln des Filterinhalts mit Wasser und Aether läfst sich das Strychninsalz wieder gewinnen, da die Phenyl-

Chem. 1869, 533; Chem. Centr. 1869, 559; N. Rep. Pharm. XVIII, 684; Zeitschr. anal. Chem. IX, 390; J. pharm. [4] XI, 346; Chem. News XIX, 286. — (1) Aus Wien. med. Wochenschr. 1868, 936 in N. Jahrb. Pharm. XXXI, 28; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 471; J. pharm. [4] X, 396; Bull. soc. chim. [2] XIII, 510. — (2) Aus Journ. de chim. méd. 1869, 165 in N. Jahrb. Pharm. XXXI, 318; Arch. Pharm. CLXXXVII, 133. — (3) Jahresber. f. 1865, 456.

säure mit Hülfe des Aethers entfernt wird. Auch aus faulenden Thierstoffen ist das Strychnin leicht durch dieses Mittel auszuziehen.

Reaction auf Brucin.

St. Cotton (1) fand, daſs 40 bis 50° warme Lösungen von Brucin in Salpetersäure durch concentrirte Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium erst violett und darauf, wenn ein Ueberschuſs zugesetzt wird, grün gefärbt werden. Nach Verlauf eines Tages verschwindet die Färbung unter Abscheidung eines grünlichen Niederschlages. Alkalien sind ohne Einwirkung, verdünnte Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff und ändern die Farbe in eine rosenrothe um. 0,002 Grm. Brucin genügen $^1/_2$ Liter Wasser noch deutlich zu färben. Da Morphin keine ähnliche Reaction zeigt, so können die beiden Färbungen, von denen die erste bekanntlich auch durch schwefligs. und unterschwefligs. Alkalien und Zinnchlorür hervorgerufen wird, zur sicheren Unterscheidung dienen.

F. Baudrimont (2) giebt an, daſs Er aus dem Kakothelin (3), dem Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin, mit Hülfe von Schwefelwasserstoff einen violetten Farbstoff, das Amethystin, erhalten habe, welchem die Eigenschaft zukommt, durch Alkalien grün gefärbt zu werden.

Unterscheidung von Santonin und Strychnin.

H. Hager (4) übergieſst zur Prüfung des Santonins auf Strychnin 2 Grm. desselben mit 6 Grm. Wasser, schüttelt wiederholt um, filtrirt und setzt zum Filtrat 1 bis 2 CC. kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure. Ein Gehalt von $^1/_{1000}$ Strychnin würde sich nach einigem Stehen durch eintretende Trübung zu erkennen geben.

(1) J. pharm. [4] X, 18; Zeitschr. Chem. 1869, 728; N. Rep. Pharm. XVIII, 570; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 154; Zeitschr. anal. Chem. IX, 111; Chem. News XX, 107. — (2) J. pharm. [4] X, 58. — (3) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1847, 631; f. 1854, 522. — (4) Aus Pharm. Centralhalle 1869, 147 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 472; Bull. soc. chim. [2] XIII, 510.

Bestimmung des Santonins.

Riecker (1) ermittelt den Gehalt der Wurmzeltchen an Santonin mit Hülfe von Chloroform. In eine ausgezogene Röhre wird ein Baumwollpfropf geschoben, auf diesen das Pulver von zwei Tabletten gebracht, gut getrocknet und nach Ueberdeckung mit ein wenig Baumwolle mit Chloroform ausgezogen. Da der Zucker ungelöst bleibt, ergiebt sich aus dem Verdampfungsrückstand der Lösung das vorhandene Santonin.

Bestimmung von Atropin und Daturin.

N. Günther (2) bestimmte den Alkaloidgehalt in Atropa Belladonna und Datura Stramonium auf folgende, Ihm von Dragendorff angegebene Weise. Die zerkleinerten Pflanzentheile wurden zweimal mit dem zehnfachen Gewicht Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen Schwefelsäurehydrat bei 30 bis 40° ausgezogen und die colirten Auszüge auf dem Dampfbade zur Syrupconsistenz verdunstet. Zur Abscheidung der schleimigen Substanzen blieben dieselben darauf 24 Stunden mit dem dreifachen Volumen Alkohol in Berührung; dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, der gröfste Theil des Alkohols durch Destillation, der Rest durch Verdampfen im Wasserbade entfernt und der Rückstand durch Ausschütteln mit Petroleumäther von färbenden und harzigen Substanzen befreit. Nach der Neutralisation mit Ammoniak folgte jetzt die Lösung der Alkaloide in Chloroform durch wiederholte Behandlung. Die erhaltenen Auszüge wurden vereinigt, durch Waschen mit Wasser von gelösten Ammoniaksalzen befreit und der, nach dem Abdestilliren der Hauptmenge und dem Verdunsten des Restes von Chloroform, hinterbleibende Rückstand gewogen. Wurzeln, Blätter, reife und unreife Früchte der Belladonna lieferten das Alkaloid als farblose, stachlich krystallinische, die Stengel als amorphe Masse, während aus sämmtlichen Theilen der Datura gelbes amorphes

(1) J. pharm. [4] IX, 355. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 89; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 476; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 301; Bull. soc. chim. [2] XIII, 510.

Daturin erhalten wurde. Beim Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser liefsen die amorphen Portionen stets einen geringen harzigen Rückstand zurück. Zur Controle der Gewichtsbestimmungen wurden Titrirungen mit Kaliumquecksilberjodid nach Mayer's Methode (1), jedoch nach Koppe's (2) Rath mit Lösungen von halber Stärke ausgeführt.

Bestimmung von Zucker.

C. Scheibler (3) macht auf die Fehler aufmerksam, welche bei optischen Zuckerbestimmungen durch den polarisirenden Einflufs der Deckgläschen entstehen können. Ungleichmäfsiges oder zu starkes Anpressen derselben an die Beobachtungsröhren kann Differenzen in den Ablesungen veranlassen, welche mehrere volle Grade der linearen Scale betragen. Die Qualität des Glases scheint hierbei von Einflufs zu sein und es ist deshalb eine wiederholte Prüfung der Deckplatten bei leerer Beobachtungsröhre anzuempfehlen.

J. Bell (4) hat die Methode von Dumas und Payen zur Bestimmung krystallisirten Zuckers mit Hülfe von Alkohol, der mit raffinirtem Zucker gesättigt ist und deshalb nur noch unkrystallisirbaren Zucker lösen kann, wieder aufgenommen. Er fand, dafs bei 15°,5 von 100 Th. Alkohol von 0,8247, 0,8383 und 0,8492 spec. Gew. (also annähernd 89, 84 und 80,3 pC.) 0,52, 1,34 und 2,94 Th. krystallisirter Zucker gelöst werden. Für eine Differenz im Alkoholgehalt von 5 pC. steigt also zwischen 89 und 84 pC. die Löslichkeit des Zuckers um 0,82 pC., für 3,7 pC. zwischen 84 und 80,3 um 1,6 pC. Das Lösungsvermögen des Alkohols für Invertzucker steigt ebenfalls bei zunehmender Verdünnung, aber nicht in demselben Mafse, wie

(1) Jahresber. f. 1863, 703. — (2) Aus Dessen Inaugural-Dissertation, 1866, S. 67 in Russ. Zeitschr. Pharm. V, 92. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 268; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 211; Zeitschr. Chem. 1869, 253; Dingl. pol. J. CXCI, 282. — (4) Chem. News XX, 159; Zeitschr. anal. Chem. IX, 504.

Bestimmung von Zucker.

für Krystallzucker. Deshalb ergab sich, als eine Mischung von raffinirtem Zucker und Syrup mit Alkohol von 0,8646, 0,8376 und 0,8240 spec. Gewicht oder von 73, 84,3 und 89,5 pC. behandelt wurde, im ersten Fall 49,20, im zweiten 54,49 und im dritten 64,70 als Procentgehalt derselben an Krystallzucker. Nur der zweite Versuch lieferte eine der angewandten nahe kommende Menge, der Ueberschufs des dritten erklärt sich durch die sehr beschränkte Löslichkeit von unkrystallisirtem Zucker in Alkohol von der angegebenen Stärke. Freilich wird die im Zucker enthaltene Feuchtigkeit vom Alkohol aufgenommen, aber dieser Verdünnung entspricht die Zunahme des gelöst bleibenden Zuckers nicht vollständig, da die Zeit zur Sättigung unzureichend ist. Für Analysen scheint Alkohol von zwischen 80 und 85 pC. Gehalt am geeignetsten zu sein; aus einer Mischung von 60 Th. reinem weifsem Zucker und 40 Th. Syrup wurden (nachdem vorher beide Alkoholportionen mit Zucker gesättigt waren) durch Alkohol von 85 pC. 59,12, durch den von 80 pC. 57,72 pC. krystallisirter Zucker erhalten. Zur Prüfung, ob Alkohol von 85 pC. gleichmäfsige Resultate mit Mischungen nach verschiedenen Verhältnissen erzielen läfst, wurden solche von Rohzucker und Syrup von je um 10 pC. steigendem Zuckergehalt gemacht. Der Rohzucker gab in mehreren Bestimmungen 84,69 pC. Krystallzucker; die im Syrup enthaltenen, in Alkohol unlöslichen Salze wurden in Abzug gebracht. In einer Mischung von 90 Th. Rohzucker und 10 Th. Syrup wurden 0,2 pC. Krystallzucker zu wenig, in 80 Rohzucker und 20 Syrup 0,09 pC. zu viel, in 70 Rohzucker und 30 Syrup 0,43 pC. zu viel, in 60 Rohzucker und 40 Syrup 0,63 pC. zu viel gefunden; bei einer Verminderung des Zuckerzusatzes auf 50, 40 und 30 Th. gegen 50, 60 und 70 Syrup stieg aber der erhaltene Ueberschufs auf 1,31, 2,14 und 2,61 pC. Der letztere ist wahrscheinlich der zunehmenden Zähigkeit der Mischungen, welche ein vollständiges Reinigen des Krystallzuckers durch den mit unkrystallisirtem

Bestimmung von Zucker.

schon beinahe gesättigten Alkohol erschwert, zuzuschreiben. Es zeigt sich also, dafs Alkohol von 85 pC. völlig geeignet ist zur Analyse von Rohzucker oder Mischungen, die bis zu 50 pC. Syrup enthalten. Wird die Menge des letzteren gröfser, so mufs entsprechend schwächerer Alkohol gebraucht werden.

Bell schüttelte bei Seinen Versuchen Alkohol von der geeigneten Stärke während 2 oder 3 Tagen mit überschüssigem Pulver von weifsem Zucker, rieb dann die Rohzuckerprobe mit dem doppelten Gewicht von diesem gesättigten Alkohol in einer Reibschale zusammen, gofs die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab und wiederholte die Auswaschung 9 Mal in gleicher Weise, indem er allmälig den Zucker auf das Filter brachte. Trocknen im Wasserbade und Wägung beenden die Operationen, doch ist noch eine Correction für die im Syrup enthaltenen Salze erforderlich.

Unterscheidung von Rüben- und Colonialzucker.

A. Vogel (1) giebt an, dafs bei zahlreichen Untersuchungen das spec. Gewicht des Colonialzuckers stets etwas höher gefunden wurde, als das des Rübenzuckers. Bestimmungen, welche durch Messung des durch Zucker verdrängten Volumens von ganz absolutem Alkohol gemacht wurden, ergaben, dafs die spec. Gewichte im Verhältnifs von 20 : 19 stehen. Diese Differenz ist jedoch für die praktische Unterscheidung weniger brauchbar, wie die Beobachtung, dafs Rübenzuckerlösung mit Indigocarmin einer höheren Temperatur ausgesetzt die blaue Farbe des Indigos in Grün überführt oder ganz zerstört. Eine concentrirte Colonialzuckerlösung mufs jedenfalls weit stärker erhitzt werden, bis theilweise Entfärbung des Indigos eintritt. Vogel läfst es zweifelhaft, ob die angegebene Reaction auf einem Gehalt des Rübenzuckers an salpeters. Salzen oder an Traubenzucker beruht und erwähnt noch, dafs sich

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 154; Zeitschr. anal. Chem. IX, 279.

mit Nefsler's Reagens meistens Ammoniak nachweisen lasse, das dem Colonialzucker gewöhnlich fehlt.

E. Schaer (1) glaubt die Farbenveränderung des Indigos auf die von E. Mulder (2) gefundene Reduction durch Traubenzucker zurückführen zu können. Er stützt sich darauf, dafs das Hinzufügen kleiner Mengen von Alkali die Reaction wesentlich begünstigt, während Salpetersäure selbst nicht nach dem empfindlichen Schönbein'schen (3) Verfahren (mit angesäuertem Jodkaliumkleister und Zink) nachweisbar ist.

Nachweis von Zucker und Dextrin.

A. Vogel (4) empfiehlt die von Hager (5) angegebene Methode zur Prüfung des Glycerins auf Zucker. Er findet jedoch, dafs die Molybdänsäurereaction auf Dextrin weniger sicher ist; selbst bei vermehrtem Zusatz des letzteren tritt nur eine wenig characteristische grüne Färbung ein. Da übrigens Glycerin ohne Wirkung auf alkalische Kupferlösung ist, so kann ein Dextringehalt leicht mit Hülfe dieser nachgewiesen werden. Durch molybdäns. Ammoniak läfst sich ferner auch Gummi auffinden.

Bestimmung des Wassergehalts der Stärke.

C. Scheibler (6) hat durch Versuche festgestellt, dafs sich der Wassergehalt von Stärkemehl in kürzester Zeit und mit einer praktischen Anforderungen genügenden Genauigkeit mittelst Alkohol bestimmen läfst. Er bringt 100 CC. Alkohol von 0,8339 spec. Gewicht bei 15°,5 (90 pC. Tralles) in einer trockenen, mit Stöpsel verschliefsbaren Flasche mit dem halben Gewichte, 41,7 Grm., der zu untersuchenden Stärkemehlprobe zusammen und läfst beide unter häufigem Umschütteln $^3/_4$ bis 1 Stunde in Berührung. Dann

(1) Aus Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 32; Zeitschr. anal. Chem. IX, 279. — (2) Jahresber. f. 1858, 633; f. 1860, 675. — (3) Jahresber. f. 1861, 154. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 24; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 209. — (5) Jahresber. f. 1868, 896. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 170; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 473; Dingl. pol. J. CXCII, 504; Chem. News XIX, 297; Bull. soc. chim. [2] XIII, 92.

Bestimmung des Wassergehalts der Stärke.

wird der Alkohol abfiltrirt, auf die Normaltemperatur gebracht und sein spec. Gewicht auf einer feinen Wage mit Hülfe des Senkkörpers bestimmt. Die Dichtigkeitsänderung des Alkohols läfst sich jedoch nicht im Voraus berechnen, da derselbe dem Stärkemehl das Wasser nur bis auf 11,4 pC. zu entziehen vermag. Deshalb giebt Scheibler eine nach den Daten vergleichender Versuche (Ermittelung des spec. Gewichts und genaue Austrocknung) construirte Tabelle für das jedem pC. Wasser in der Stärke entsprechende spec. Gewicht des Alkohols. Er läfst für die Bedürfnisse der Praxis Aräometer anfertigen, an welchen die in einem Stärkemehl vorhandene Wassermenge direct nach Procenten abgelesen und mit Hülfe eines angefügten Procentthermometers bei Abweichungen der Versuchs- von der Normal-Temperatur corrigirt werden kann. Der Fehler, den man nach diesem Verfahren begeht, beträgt ungefähr ± 0,5 pC. und es ist dasselbe für Stärkemehle verschiedener Abstammung (Kartoffel-, Weizen-, Mais-Stärke) brauchbar.

Nachweis von Getreidemehl in Stärkemehl.

R. Böttger (1) prüft Arrow-root und Kartoffelstärke auf eine Beimischung von Weizenstärke dadurch, dafs er 1 Grm. derselben in einer Porcellanschale mit 180 CC. destillirtem Wasser übergiefst, zum Sieden erhitzt und mittelst eines Glasstabes tüchtig durcheinander rührt. Ist das Stärkemehl vollkommen kleberfrei, so wird sich nicht der mindeste Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, ist jedoch Getreidemehl vorhanden, so entsteht beim Umrühren der siedend heifsen Flüssigkeit augenblicklich ein starker Schaum, der nicht sofort wieder verschwindet, sondern so angehäuft werden kann, dafs er wie dichter Seifenschaum erscheint.

Erkennung von Verfälschungen des Reismehls.

A. D. van Bastelaer (2) zertheilt 20 Grm. Reismehl,

(1) Aus Polyt. Notizbl. 1869, 237 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 47; Dingl. pol. J. CXCIII, 342; Chem. News XX, 191. — (2) Aus Pharm. Centralhalle IX, 301 in Dingl. pol. J. CXCVI, 94; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 513.

welches in Verdacht steht, mit anderen Mehlsorten verfälscht zu sein, in 100 Grm. kaltem Wasser, läfst eine Stunde lang in einer Temperatur von 11 bis 12° unter häufigem Umrühren stehen und filtrirt dann rasch. Dem Filtrat wird nach und nach die gleiche Gewichtsmenge einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung zugesetzt. Sind nur 2 pC. von Weizen-, Roggen-, Gersten-, Spelz-, Hafer-, Buchweizen-, Erbsen- oder Leinsamen-Mehl vorhanden, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung der Proteïnverbindungen der Getreide- und Hülsenfrüchte mit Pikrinsäure zu sein scheint.

Erkennung von Mehl in Chocolade.

H. Reinsch (1) benutzt die beim Kochen mit Wasser eintretende Kleisterbildung zur Nachweisung von geröstetem Mehl in Chocolade. Er erhitzt letztere mit dem zehnfachen Gewicht Wasser zum Kochen, läfst erkalten und filtrirt. Die Schnelligkeit des Ablaufens der Lösung, der Geschmack derselben und die Beschaffenheit des Filterrückstandes geben Anhaltspunkte zur Erkennung der Verfälschung. Reine Chocolade läfst auf dem Filter eine braune Masse zurück, welche nach dem Trocknen ein leichtes röthlichbraunes, nicht zusammengebackenes Pulver darstellt, mit geröstetem Mehl versetzte liefert dagegen einen zähen, nur sehr langsam austrocknenden Kleister.

Prüfung von Roggenmehl auf Mutterkorn.

R. Böttger (2) erkennt Mutterkorn im Roggenmehl an der röthlichen Färbung, welche einem gleichen Volumen Essigäther beim Kochen nach Zusatz einiger Krystallfragmente von Oxalsäure ertheilt wird.

Bestimmung von Dextrin und Gummi.

Z. Roussin (3) verdunstet Flüssigkeiten, in welchen Gummi und Dextrin aufgesucht werden sollen, bis zum Syrup, setzt das zehnfache Volumen Weingeist von 90 pC.

(1) Aus Fürther Gewerbezeitung 1868, 63 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 514; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 122; Chem. News XIX, 209. — (2) Aus Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1867 u. 1868, in N. Rep. Pharm. XVIII, 499. — (3) J. pharm. [4] VII, 251; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 418; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 30.

Bestimmung von Dextrin und Gummi.

zu diesem, wäscht die dadurch entstehende Ausscheidung mit Weingeist von derselben Stärke aus und trocknet. Von dem Rückstande wird 1 Grm. in 10 CC. Wasser gelöst, mit 30 CC. Weingeist von 56 pC., 4 Tropfen Eisenchloridlösung (welche 26 pC. wasserfreies Chlorid enthält) und einigen Decigrammen gepulverter Kreide versetzt. Nach lebhaftem Umrühren wartet man 3 bis 4 Minuten und bringt dann das Ganze auf ein Filter. Der Niederschlag wird mit Weingeist von 56 pC. ausgewaschen und aus dem Filtrat das Dextrin mit Weingeist von 90 oder besser 95 pC. gefällt. Nach 24 Stunden wird der überstehende Weingeist abgegossen, das Dextrin in wenig Wasser gelöst und nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade gewogen. Die Verbindung von Gummi mit Eisenoxyd ist in verdünnter Salzsäure zu lösen, das erstere durch Fällung mit Weingeist von 95 pC. abzuscheiden und nach dem Auswaschen ebenfalls mit Wasser aufzunehmen, zu trocknen und zu wägen.

Die Fällung des Gummi's durch Eisenchlorid unter Kreidezusatz aus der schwach weingeistigen Flüssigkeit ist so vollständig, daſs im Filtrat nur Chlorcalcium nachgewiesen werden kann. Anderseits enthält der aus reinen Dextrinlösungen abgeschiedene Eisenoxydniederschlag keine Spur Dextrin, die ganze Menge desselben befindet sich im Filtrat. Entsteht schon auf Zusatz von Eisenchlorid allein ein Niederschlag, so ist die Anwesenheit von Gummi bewiesen; Trübung des Filtrats bei Zugabe seines acht- bis zehnfachen Volumens Weingeist von 90 pC. zeigt vorhandenes Dextrin an.

Unterscheidung von arabischem und Senaargummi.

Schlosser (1) prüft arabisches Gummi auf Verfälschung mit dem wohlfeileren Senaargummi dadurch, daſs Er 3 Grm. in 15 Grm. kaltem destillirtem Wasser löst,

(1) Aus Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins 1869, 209 in N. Jahrb. Pharm. XXXI, 327; Chem. News XX, 120.

Unterscheidung von arabischem und Senaargummi.

portionenweise 30 Grm. Bleiessig unter fortwährendem Umrühren zusetzt und filtrirt. Reines arabisches Gummi filtrirt leicht und im Verlauf einer Stunde werden 18 bis 20 Grm. kaum opalisirendes Filtrat erhalten; der Rückstand auf dem Filter ist nicht mehr flüssig. Werden 6 Grm. Filtrat mit 5 Grm. Wasser gemischt und $1^1/_2$ Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit nahezu klar. Genau ebenso verhält sich auch Senegalgummi. Senaargummi giebt ein milchiges Filtrat und zwar dauert die Filtration 24 Stunden, bis das Gewicht von 18 bis 20 Grm. erreicht wird, nach welcher Zeit der Rückstand auf dem Filter noch flüssig erscheint. Werden 6 Grm. von dem durch eine zweite Filtration geklärten Filtrat mit 5 Grm. Wasser verdünnt und mit der angegebenen Menge Ammoniak versetzt, so entsteht beim Umschütteln eine weifse gelatinöse Masse. Hierdurch läfst sich auch eine Mischung beider Gummiarten leicht erkennen. Mit Dextrin gemengtes Gummi veranlafst ähnliche Erscheinungen, wie Senaargummi, Dextrinlösung allein wird aber durch Bleiessig nur getrübt, so dafs die geringere Menge des durch das Reagens entstehenden Niederschlags schon auf seine Gegenwart schliefsen läfst. Characteristisch für dasselbe ist der eigenthümliche Brodgeruch, welcher beim Lösen in heifsem Wasser auftritt.

Erkennung fremder Bitterstoffe im Bier.

L. Enders (1) trennt die im Bier vorhandenen Bitterstoffe durch Alkohol vom Gummi, durch Aetheralkohol vom Zucker. Er versetzt dann die Lösung derselben in wässerigem Weingeist mit Bleiessig, durch den Lupulin und Hopfenharz gefällt werden. Der Niederschlag ist mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, das Schwefelblei mit Weingeist zu waschen und das Filtrat zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst

(1) Arch. Pharm. CLXXXV, 225; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 210; Chem. News XX, 168.

Erkennung fremder Bitterstoffe im Bier.

und mit vielem Wasser erwärmt; nach dem Verdampfen des Chloroforms trennt man die wässerige Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Hopfenharz und verdampft zur Trockne. Der Rückstand ist bitter, löslich in Weingeist, Aether und Chloroform, reagirt in wässeriger Lösung sauer, wird aus dieser nach Alkoholzusatz durch Bleiessig, nicht durch Gerbsäure gefällt und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel, ist also Lupulin. Das Filtrat von der Bleifällung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann mit einer wässerigen Lösung von Gerbsäure versetzt. Entsteht ein Niederschlag, so sind andere Bitterstoffe vorhanden; derselbe wird daher abfiltrirt, mit kohlens. Bleioxyd eingetrocknet und mit Weingeist ausgekocht. Das Filtrat verdampft man zur Trockne und zieht mit reinem Aether aus. Ist das in diesem Gelöste nach dem Eintrocknen in Weingeist oder in vielem Wasser löslich, durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig fällbar und entsteht beim Kochen desselben mit ammoniakalischer Silberlösung ein Spiegel, so ist Absynthiin vorhanden. Dieses giebt nach dem Anrühren mit concentrirter Schwefelsäure bei vorsichtigem Wasserzusatz eine blauviolette Färbung. Der in Aether unlösliche Rückstand wird in Alkohol gelöst und die Lösung durch Wasserzusatz verdünnt. Ist sie durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig fällbar, so läſst das Entstehen eines Silberspiegels auf Menyanthin, das Ausbleiben desselben auf Quassiin schlieſsen.

Entdeckung künstlicher Weinfärbung.

A. Facen (1) versetzt rothen Wein mit seinem gleichen Gewicht grob gepulvertem Braunstein und filtrirt nach viertelstündigem Umrühren; ist keine fremdartige Farbe vorhanden, so soll das Filtrat farblos sein.

G. C. Wittstein prüfte diese Angabe und fand,

(1) Aus Journ. de méd. de Bruxelles 1868, 151 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 241; Zeitschr. anal. Chem. IX, 121; Chem. News XX, 192.

Entdeckung künstlicher Weinfärbung.

daſs reiner Wein aus blauen Trauben nach viertelstündiger Behandlung nur noch blaſsroth, nach einer weiteren Viertelstunde hellcitrongelb, wie junger Weiſswein, gefärbt erschien. Auch verschiedene Rothweine des Handels verhielten sich ähnlich. Jedoch ergaben mehrere Versuche, daſs durch Maceration mit Malvenblüthen tief purpurroth gefärbte Weine im Verlauf einer Stunde ebenfalls entfärbt wurden, woraus folgt, daſs der Braunstein für die verlangte Unterscheidung nicht geeignet ist.

Bezüglich der von T. L. Phipson (1) empfohlenen spectroscopischen Untersuchung von Wein auf künstliche Färbungen müssen wir auf das Original verweisen; ebenso wegen der Arbeiten von H. C. Sorby (2), die dieses Thema, im Anschluſs an frühere Untersuchungen (3), sehr ausführlich behandeln.

Erkennung von Farben auf Geweben.

W. Stein (4) hat Reactionen zusammengestellt, welche zur chemischen Erkennung der Farben dienen, welche auf Garne und Gewebe aufgefärbt sind. Da aufgedruckte Farben sich etwas verschieden von diesen verhalten, so wurden sie, sowie die beim Zeugdruck Verwendung findenden, vorerst auſser Betracht gelassen. Eben so wenig ist Stein auf die Ermittelung der Beize eingegangen und hat Reactionen, welche wegen der Beschaffenheit des Beizmittels oder der Art des Schönens oder Avivirens bei einer Probe andere Resultate liefern können, wie bei anderen, so viel als möglich vermieden. Im Allgemeinen fand sich, daſs alle mit Zinn gebeizten Farben an der Faser fester haften, als die mit Thonerde gebeizten, und daſs die ohne Beize erzeugten Farben ihren Farbstoff mehr oder weniger vollständig an das bezügliche Lösungsmittel abgeben. Ferner

(1) Chem. News XX, 229; Zeitschr. anal. Chem. IX, 121. — (2) Chem. News XX, 279, 294, 304, 314. — (3) Jahresber. f. 1867, 825. — (4) J. pr. Chem. CVII, 321; Chem. Centr. 1869, 586; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 160; Zeitschr. anal. Chem. IX, 128; Zeitschr. Chem. 1870, 125.

Erkennung von Farben auf Geweben.

ergab sich in manchen Fällen, dafs das chemische Verhalten der Farbstoffe auf der Faser verschieden von dem war, was diese Stoffe im isolirten Zustande zeigen. Zur Untersuchung dienten Streifen von weifsem Thibet, welche nach Vorschriften in Vitali's Lehrbuch der Färberei gefärbt waren und diese wurden später mit gekauften Proben verglichen. Abschnitte von einigen Millimetern im Quadrate wurden mit 1 bis 2 CC. der verschiedenen Flüssigkeiten in Probirröhrchen behandelt, nachdem Tuche oder stark appretirte Stoffe entweder vorher mit Wasser ausgekocht waren, oder die Luft durch Uebergiefsen mit Weingeist, welcher nach dem schnell erfolgten Durchdringen wieder abgegossen wurde, entfernt war. Die angeführten Veränderungen der Stoffe beziehen sich auf die Betrachtung unter Wasser nach geschehenem Abwaschen; ist die Probe auffallend lichter, oder verändert und zugleich lichter geworden, so wird sie entfärbt, erscheint aber die Farbe weifs, gebleicht genannt.

Der vorliegende Theil der Untersuchung betrifft nur die blauen Farben. Solche werden erzeugt: 1) mit Indigo, und zwar mit reducirtem Indig Küpenblau, mit Indigschwefelsäure Sächsischblau; 2) mit Cyaneisen Kaliblau, entweder durch Zersetzung der Cyaneisenwasserstoffe (ohne Beize), oder durch Beizen mit Eisensalzen; 3) mit Blauholz, unter Anwendung von Thonerdebeize allein oder von Thonerde-Kupfer- und Eisensalz, Holzblau; 4) mit Anilinblau; 5) mit Mischungen von zwei der einfachen Blaufarben.

Küpenblau bleibt unverändert beim Erwärmen mit ganz verdünnter Natronlauge, Schwefelammonium, Lösung von doppelt-chroms. Kali allein oder mit Schwefelsäurezusatz, kalt gesättigter Lösung von schwefels. Thonerde, Weingeist von 80 pC. mit etwas Salzsäure, durch Auftropfen von rectificirter Schwefelsäure und Natronlauge von 8 pC., endlich durch Kochen mit Kupferchloridlösung. Es wird in geringer Menge gelöst bei 1 bis 2 Minuten

dauerndem Kochen mit Essigsäurehydrat, doch erscheint der Stoff unverändert.

Erkennung von Farben auf Geweben.

Sächsischblau bleibt unverändert beim Erwärmen mit der Chromlösung, beim Kochen mit Essigsäure, beim Auftropfen von Schwefelsäure (durch Auswaschen wird jedoch nachher der Fleck blasser). Schwefelammonium entfärbt schon bei gewöhnlicher Temperatur, der Stoff erscheint gelb, wird jedoch beim Auswaschen wieder blau, wenn man die Flüssigkeit nicht rasch entfernt. Ferner wird es durch Erwärmen mit verdünntem Natron und durch Auftropfen von concentrirtem citron- bis braungelb, durch saure Chromlösung und Kupferchlorid beim Kochen aber entfärbt. Es wird durch Kochen mit salzs. Alkohol, in geringerem Grade mit Thonerdelösung, abgezogen.

Ohne Beize gefärbtes Cyaneisenblau wird durch Schwefelammonium ganz gebleicht, durch verdünnte Natronlauge und saure Chromlösung nahezu. Salzsäure und Eisensalz erzeugen in der Natronlösung eine Grünfärbung, welche später in einen blauen Niederschlag übergeht. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure bringt keinen Fleck hervor. Im Uebrigen unterscheidet es sich nicht von dem mit Beize gefärbten. Dieses wird entfärbt durch Erwärmen mit Schwefelammonium, wird rostfarbig durch beide Natronlaugen, grün, zuletzt gelb durch einen Tropfen starker Schwefelsäure. Wasser stellt hier die ursprüngliche Farbe, jedoch blafs, wieder her; der Unterschied verschwindet bei Zusatz von etwas Eisenchlorid. Das Verhalten der Natronlösung ist dem derjenigen, welche von nicht gebeizter Farbe herrührt, gleich; der damit behandelte und gewaschene Stoff wird in einer schwach sauren Lösung von Cyaneisenkalium wieder blau. Unverändert lassen das Kaliblau salzs. Alkohol, Chromlösung, Essigsäure und Thonerdelösung.

Holzblau wird durch Schwefelammonium stark verändert; mit Eisen und Kupfersalz gebeizt erscheint dasselbe erst röthlich, dann schmutzigbraun, mit reiner Thon-

Erkennung von Farben auf Geweben.

erde gebeizt bleibend röthlich. Verdünntes Natron färbt Stoff und Flüssigkeit roth, ebenso salzs. Alkohol. Saure Chromlösung entfärbt, Chromlösung allein färbt beim Kochen braun bis schwarz. Ein Tropfen starker Schwefelsäure bringt einen unbestimmt blaurothen Fleck hervor, Essigsäure läfst unverändert, färbt sich aber gelb von gelöstem Hämatoxylin; schwefels. Thonerde färbt beim Kochen die Flüssigkeit stark blauroth.

Anilinblau (wasserlösliches und wasserunlösliches zeigen keine wesentlichen Unterschiede) färbt kochenden Weingeist, salzs. Alkohol und Essigsäure stark. Chromlösungen und Thonerdelösung veranlassen keine Aenderung. Concentrirte Schwefelsäure bringt einen braunrothen oder gelbrothen Fleck hervor; Wasser stellt die blaue Farbe wieder her, aber blafs, da es sich blau färbt. Concentrirtes Natron macht einen braunrothen Fleck, der auf Zusatz von etwas Säure wieder blau wird, ohne Färbung der Flüssigkeit zu veranlassen. Verdünntes Natron färbt beim Erwärmen zuerst braunroth, entfärbt endlich nahezu und nimmt eine braunrothe Farbe an. Zusatz von Wasser bringt keine Aenderung hervor, wohl aber stellt Säure die blaue Farbe in Stoff und Lösung wieder her. Chromlösungen verändern es nicht.

Bei einer Untersuchung blau gefärbter Gewebe ist nun folgender Gang einzuschlagen.

I. Man erwärmt mit Weingeist von 80 pC. und einigen Tropfen Salzsäure. A) Werden Stoff und Flüssigkeit roth, so ist Holzblau vorhanden. B) Bleibt der Stoff blau und die Flüssigkeit färbt sich blau, so kann diefs sowohl auf Anilinblau wie Sächsischblau deuten. C) Stoff und Flüssigkeit bleiben unverändert bei Gegenwart von Küpenblau und Cyaneisenblau.

II. Weitere Behandlung der Stoffe unter B und C. B) Durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure wird nicht verändert: Sächsischblau; braungelb bis braunroth gefärbt: Anilinblau. C) Wird mit Sodalösung erwärmt, so

bleibt unverändert: Küpenblau; während beinahe entfärbt, gelb oder braun wird: Cyaneisenblau.

Erkennung von Farben auf Geweben.

Zur Bestätigung des Gefundenen kocht man I. A) mit Chromlösung: der Stoff wird braun bis schwarz. Durch Kochen mit Thonerdelösung entsteht eine blutrothe Flüssigkeit. I. B) kocht man mit Weingeist oder Essigsäure; beide müssen sich blau färben. Kupferchlorid und Thonerdelösung dürfen den Stoff beim Kochen nicht verändern. Wäre die Flüssigkeit im letzteren Fall blau geworden, so hätte man es mit einem mittelst Indigcarmin und Anilinblau dargestellten (gemischten) Blau zu thun. I. C) erwärmt man mit Schwefelammonium und betropft eine andere Probe mit Schwefelsäure, der Stoff bleibt unverändert. Färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen mit Thonerdelösung, so ist auf Küpenblau Sächsischblau aufgefärbt worden. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol bleibt die Flüssigkeit ungefärbt bei reinem Küpenblau, wird bei Anwesenheit von Sächsischblau oder Anilinblau blau, von Holzblau roth gefärbt. Zur Prüfung auf Anilinblau kocht man 1 bis 2 Minuten mit reinem Weingeist. Die in II. C) erhaltene Lösung wird mit Eisenchlorid versetzt und angesäuert, um die Cyaneisenblaureaction hervorzurufen. Ist der mit Natron behandelte ausgewaschene Fleck farblos geworden, so ist die Farbe ohne Beize erzeugt, ist er rostfarben und wird durch angesäuerte Cyaneisenkaliumlösung kräftig blau, so war mit Eisenbeize gefärbt.

Bestimmung von Indigo.

P. Bolley (1) bemerkt zu den von G. Leuchs (2) angegebenen Methoden der Indigoprüfung, dafs durch die Behandlung mit Eisenvitriol und Kalkmilch bekanntlich nicht immer aller Indigo reducirt und aufgelöst werde und ferner kein hinlänglich deutliches Merkmal für vollendete Lösung vorliege. Demnach würde schon den für jene Ver-

(1) Aus Schweizer. polyt. Zeitschr. XIII, 175 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 228. — (2) Jahresber. f. 1868, 896.

fahrungsweisen nothwendigen vorbereitenden Arbeiten die nöthige Sicherheit fehlen.

Erkennung von Berlinerblau.

J. Nicklès (1) unterscheidet Berlinerblau von Indigo und Anilinblau mit Hülfe von Fluorkalium. Letztere werden nicht verändert, während ersteres bei Mitwirkung von Wasserdampf augenblicklich zerstört wird. Ebenso wird Galläpfeltinte durch das schwach angesäuerte Reagens entfärbt, während moderne Tinte (mit Indigocarmin) eine rothe Farbe annimmt.

Erkennung von Anilinfarben in Syrupen.

Vandevyvere (2) fand bei einer Untersuchung mehrerer Erdbeer-, Johannisbeer- und Himbeersyrupe des Handels, daſs diese keine Spur von den Früchten enthalten, welche ihnen den Namen geben, sondern aus Traubenzuckersyrup, versetzt mit Wein- oder Citronsäure und einigen Tropfen der unter der Bezeichnung Erdbeer- und Johannisbeeressenz bekannten Gemische zusammengesetzter Aether und Aldehyde bestehen. Diese sind durch Anilinfarben gefärbt und können deshalb zu Gesundheitsstörungen Anlaſs geben, wenn, wie Vandevyvere in einem Fall nachwies, bis zu 0,025 pC. Fuchsin vorhanden sind. Derselbe giebt nun folgende Reactionen an zur Unterscheidung der Farben ächter und falscher Fruchtsyrupe. Aechte werden durch Chlor vollkommen entfärbt, mit Anilinderivaten gefärbte ebenfalls, aber unter Abscheidung eines braunen flockigen Niederschlages. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure färben ächte Syrupe lebhafter, die künstlichen gelborange; caustisches Kali entfärbt letztere, während erstere schmutzig-grün werden. Kohlens. Kali bewirkt die letztere Aenderung, aber nicht die der Farbe des künstlichen Syrups. Basisch-essigs. Blei erzeugt in ächtem Syrup einen grünlichen, in gefälschtem einen rothen

(1) Dingl. pol. J. CXC, 341; Bull. soc. chim. [2] XI, 513; Chem. News XX, 204; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 24. — (2) Aus Journ. de pharm. d'Anvers 1869, 261 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 320; J. pharm. [4] X, 457.

Niederschlag, ebenso Alaun, bei allmäligem Zusatz von kohlens. Kali. Aldehyd färbt anilinrothe Syrupe blau.

Nachweis von Corallin.

Tardieu (1) hält das Corallin für giftig und glaubt, dafs mit demselben gefärbte Gewebe beim Tragen Krankheitserscheinungen hervorrufen. Um sich sicher zu stellen, dafs Corallin und nicht andere rothe Farben vorliegen, benutzt derselbe folgende Reactionen. Corallinrothe Gewebe geben keine Farbe an kaltes, nur wenig an kochendes Wasser ab, dieselbe löst sich aber in kochendem Weingeist, der sich hellroth färbt, während das Gewebe aprikosengelb erscheint. Alkalische Flüssigkeiten bewirken keine Aenderung, Säuren schlagen den Farbstoff in gelben Flocken nieder. Anilinroth wird dagegen durch Ammoniak rasch entfärbt, durch Säuren oder Auswaschen mit Wasser aber wieder hergestellt. Carthaminroth wird durch kurzes Kochen mit Seifenlösung vollständig entfärbt, Murexyd durch Citronsäurelösung schnell gebleicht. Cochenille wird durch Ammoniak violett und färbt dieses hellviolett. Garancinroth allein wird durch schwache Säuren und Alkalien nicht verändert und löst sich nur wenig in den Reagensflüssigkeiten auf.

Nachweis von Convolvulin und Jalapin.

H. Köhler und G. Zwicke (2) fanden, dafs das Convolvulin sich leicht in Alkohol löst und durch Wasser und Aether wieder gefällt wird. Dasselbe ist in Benzin, Petroleumäther und Glycerin ganz unlöslich, Chloroform nimmt eine geringe Menge auf, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff namentlich in der Siedehitze etwas mehr. Beim Schütteln der alkalischen Lösung geht Convolvulin theilweise in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Amylalkohol, in Spuren in Aether, gar nicht in Benzin oder Petroleum-

(1) Aus Gazette des Hôpitaux 1869, Februar in Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 528; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 230. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 1; N. Rep. Pharm. XVIII, 450; Zeitschr. anal. Chem. IX, 431.

Nachweis von Convolvulin und Jalapin.

äther über, aus saurer Lösung nur in Spuren in Chloroform und Amylalkohol. Durch die Unlöslichkeit in Aether wird die mehr oder weniger vollständige Trennung von Jalapin und Gambagiasäure, durch die in Benzin und Petroleumäther von Colocynthin und Elaterin möglich werden. Durch Benzin wird das Convolvulin vom Harz des Lerchenschwamms, durch Schwefelkohlenstoff von dem der Myrrhe, und da dasselbe in kohlens. und doppelt-kohlens. Alkalien auch beim Kochen absolut unlöslich ist, durch diese vom Aloëharz und Colocynthin zu trennen sein. Caustische Alkalien nehmen Convolvulin auf; concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe schon in der Kälte mit amaranthrother Farbe und nach 10 Stunden verblafst diese unter Abscheidung violettbrauner Klümpchen und Auftreten des Geruches nach Buttersäure oder Rautenöl. Festes Bichromat wandelt das Amaranthroth in schmutziges Braunviolett um; Zusatz von Salpetersäure macht dieses Braunviolett verblassen, so dafs schliefslich eine gelbe Flüssigkeit übrig bleibt. Salpetersäure löst ohne Farbenreaction; durch Eindampfen bleibt ein gelber, in Wasser unlöslicher Rückstand, den ein Tropfen Schwefelsäure roth färbt. Beim Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure bleibt ein grauer, in Wasser sehr schwer löslicher Rückstand, den Schwefelsäure kirschroth färbt. Die Auflösung in Essigsäure ist vollkommen farblos und wird durch Bleizucker, Chlorbaryum, Gold- und Platinchlorid, Kaliumeisencyanür und -cyanid, Zinnchlorür und andere Metallsalze nicht gefällt, eben so wenig durch Jodkalium und Pikrinsäure. Tannin, Quecksilbercyanid, Chlorzink, Silbersalpeter rufen Trübungen hervor; Alaun giebt einen Niederschlag, welcher aus sich später in Harztropfen absetzendem Colvolvulin besteht. Die alkoholische Lösung wird nur durch Silbernitrat gefällt; der pulverförmige Niederschlag wird durch Lichteinflufs sofort geschwärzt und ist weder durch Kochen noch durch Salpetersäure, wohl aber durch Ammoniak in Lösung zu bringen.

Nachweis von Convolvulin und Jalapin.

Das Jalapin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Amylalkohol und Chloroform, schwieriger in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, gar nicht in Wasser und Glycerin. Aus alkalischer Lösung geht dasselbe leicht in Aether, Amylalkohol, Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzin und gar nicht in Petroleumäther über, aus saurer Lösung in die drei erstgenannten leicht, in Benzin nur spurenweise. Durch Petroleumäther wird man also Jalapin vom Agaricusharz, durch Benzin aus saurer Lösung vom Colocynthin und durch Petroleumäther aus solcher vom Elaterin trennen können. In kohlensauren und doppelt-kohlens. Alkalien ist Jalapin durchaus unlöslich, während Aloëharz von diesen aufgenommen wird. Es löst sich in caustischen Alkalien und mäſsig concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte und die Auflösung nimmt binnen 30 bis 40 Minuten eine schöne amaranthrothe Farbe an, welche beim Stehen allmälig, bei Wasserzusatz sofort unter Abscheidung ölartiger, nach Rautenöl riechender Tropfen verblaſst. Durch Erwärmen wird die Lösung orangeroth. Bichromat fällt erst rothgelb, beim Erhitzen gleich gelb; Salpetersäurezusatz bewirkt darauf vollständige Entfärbung. Salpetersäure löst unter vorübergehender braungelber Färbung in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell; beim Eindampfen bleibt ein gelber, in Wasser unlöslicher Rückstand, welcher durch concentrirte Schwefelsäure nicht mehr roth gefärbt wird. Chlorwasserstoffsäure löst in der Kochhitze schnell auf und es bleibt ein brauner, durch Schwefelsäure kirschroth gefärbt werdender Körper zurück. Die essigs. Jalapinlösung wird durch Bleizucker, essigs. und schwefels. Kupferoxyd, Gold- und Platinchlorid, Chlorzink, Chlorbaryum, Kaliumeisencyanür und -cyanid nicht gefällt. Alaun erzeugt nur eine opalisirende Trübung, ebenso Tannin. Silbernitrat läſst einen weiſsen, voluminösen, käsigen Niederschlag, der in Salpetersäure auch beim Kochen unlöslich, in Ammoniak aber

Nachweis von Convolvulin und Jalapin.

löslich ist, entstehen. Dieser wird durch Lichteinwirkung langsam geschwärzt. Auch aus alkoholischer Jalapinlösung fällt Silbernitrat einen gleichen Niederschlag; von den übrigen Metallsalzen erzeugt nur salpeters. Quecksilberoxydul eine weifsliche, käsige, in der Kochhitze unlösliche Fällung, welche sich in kochender Salpetersäure löst und durch Kalilauge zersetzt wird.

Die characteristischen Verschiedenheiten beider Harze zeigen sich also in dem Verhalten zu Aether, Benzin, Alaunlösung, salpeters. Quecksilberoxydul, salpeters. Silber und concentrirter Schwefelsäure nach vorhergehender Behandlung mit Salpetersäure.

Zur Nachweisung von Convolvulin und Jalapin in Magen- und Darminhalt oder in Erbrochenem verfahren Köhler und Zwicke auf folgende Weise. Nach dem Eintrocknen im Wasserbade wird mit kochendem Alkohol ausgezogen, heifs filtrirt und das Extract zur Syrupconsistenz gebracht. Nun wird das drei- bis vierfache Volumen heifsen Wassers zugegeben; scheidet sich kein gelblichweifser, beim Erhitzen schmelzender und durch Schwefelsäure roth gefärbt werdender Bodensatz ab, so ist kein Jalapin und Convolvulin vorhanden. Erfolgt eine Abscheidung, so wird sie, was viele Zeit erfordert, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Behandlung erst mit Aether in der Kälte, dann mit Benzin in der Wärme, werden Jalapin, Fette und andere Beimengungen ausgezogen. Der Rückstand wird bei 110° getrocknet, in Kalilauge gelöst und mit Amylalkohol geschüttelt. Ist Convolvulin vorhanden, so geht es in letzteren über und bleibt beim Verdunsten desselben als amorphe Masse zurück. Ist diese noch sehr stark gefärbt, so löst man in Essigsäure, fällt durch Kalizusatz, wäscht aus, trocknet und krystallisirt aus heifsem Amylalkohol um. Jetzt ist nur noch eine Bestätigung durch die angegebenen Reactionen erforderlich. Der Aetherauszug wird verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure

behandelt, welche das Fett zurückläfst, und die Lösung mit Kalilauge geschüttelt. Das Abgeschiedene wird auf ein Filter gebracht, getrocknet und wiederum mit Aether behandelt. Das beim Verdampfen desselben Zurückbleibende wird mit Kalilauge übergossen und die alkalische Lösung mit Aether oder Amylalkohol geschüttelt. Das von diesen Gelöste wird nach dem Eintrocknen wie angegeben auf Jalapin geprüft. Es liefsen sich noch 0,06 Grm. Jalapin im Mageninhalt erkennen. Zur Nachweisung von Convolvulin in Galle wird der Verdampfungsrückstand vom Alkoholauszuge mit kaltem Alkohol behandelt, um Cholesterin zurückzulassen, die Lösung dann zur Syrupconsistenz gebracht, mit Wasser versetzt u. s. w. Auch bei der Aufsuchung des Jalapins verfährt man auf diese Weise, nur wird die zur Trocknifs gebrachte Galle mit Aether erschöpft und dieser Auszug von Cholesterin befreit. Ist Harn zu prüfen, so wird der alkoholische Extract des Verdampfungsrückstandes zur Syrupconsistenz eingeengt und mit dem dreifachen Volumen heifsen Wassers versetzt, um Harnstoff und Chlorüre zu entfernen. Der Rückstand kann nach dem Auswaschen gleich in Kalilauge aufgenommen und mit Amylalkohol geschüttelt werden.

Nachweis von Convolvulin und Jalapin.

Schliefslich empfehlen Köhler und Zwicke, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Convolvulin und Jalapin, aus eingetrockneten Leichencontentis erst einen ätherischen und später einen alkoholischen Auszug zu bereiten und beide getrennt weiter zu behandeln.

Unterscheidung von Harzen.

Sacc (1) hat Versuche mit einer Reihe von Harzen und mit Carnaubawachs angestellt, aus welchen das Folgende hervorzuheben ist. Die Harze weichen von den ihnen ähnlichen festen Fettkörpern dadurch ab, dafs sie keinen Fleck auf Papier hervorbringen, erst über 100°

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 421; Dingl. pol. J. CXCIII, 327; Chem. News XX, 35; Bull. soc. chim. [2] XII, 503.

Unterscheidung von Harzen.

schmelzen, sich schwierig oder gar nicht verseifen lassen und, sobald sie mit einem brennenden Körper in Berührung kommen, selbst brennen. Dieselben lassen sich zu feinem Pulver zerreiben und wurden deshalb als solches angewendet. Beim Erhitzen schmelzen unter Aufblähen Bernstein, Schellack, Elemi, Sandarack und Mastix; Copal, Dammarharz, Colophonium und Carnaubawachs schmelzen ruhig. In kochendem Wasser schmilzt nur das Carnaubawachs; Colophonium bildet eine halb geflossene Masse; Dammar, Schellack, Elemi und Mastix backen zusammen; Copal, Bernstein und Sandarack verändern sich nicht. In 80procentigem Alkohol sind Dammar und Bernstein unlöslich; Copal backt zusammen; Elemi und Carnaubawachs lösen sich schwierig, Colophonium, Schellack, Sandarack und Mastix leicht. In Aether sind Bernstein und Schellack unlöslich; Copal schwillt auf; Carnaubawachs löst sich schwierig, die übrigen leicht. In Essigsäure schwillt nur das Colophonium auf. Aetznatron löst den Schellack leicht, Colophonium schwierig, die übrigen nicht. In Schwefelkohlenstoff lösen sich Bernstein und Schellack nicht; Copal schwillt an; Elemi, Sandarack, Mastix und Carnaubawachs lösen sich schlecht, Dammar und Colophonium dagegen leicht. Terpentinöl löst weder Bernstein noch Schellack, macht Copal aufschwellen, löst die übrigen aber gut. Benzol löst nicht Copal, Bernstein und Schellack, schlecht Elemi und Sandarack, besser das Carnaubawachs und sehr gut Dammar, Colophonium und Mastix. Petroleumäther ist ohne Wirkung auf Copal, Bernstein und Schellack; er ist ein schlechtes Lösungsmittel für Colophonium, Elemi, Sandarack und Carnaubawachs, ein gutes dagegen für Dammar und Mastix. Concentrirte Schwefelsäure ist indifferent gegen Carnaubawachs, löst aber alle Harze mit mehr oder weniger dunkelbrauner, Dammar mit lebhaft rother Farbe. Salpetersäure färbt das Carnaubawachs strohgelb, Elemi schmutziggelb, Mastix und Sandarack hellbraun, die übrigen nicht. Ammoniak ist

ohne Wirkung auf Bernstein, Dammar, Schellack, Elemi und Carnaubawachs; Copal, Sandarack und Mastix schwellen in diesem Reagens auf und lösen sich dann; Colophonium löst sich in demselben sehr leicht. Von den Lösungsmitteln wurde das Dreifache vom Volumen des Harzpulvers angewendet; die Einwirkung fand bei einer von 15 bis 22° variirenden Temperatur statt und dauerte 24 Stunden.

Nachweis von Copaivaöl in Pfefferminzöl.

St. Martin (1) giebt an, dafs unter den Verfälschungen des Pfefferminzöles die durch Copaivaöl die häufigste sei und folgendermafsen erkannt werden könne. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird reines Pfefferminzöl mahagonibraun und bleibt flüssig, enthält es dagegen Copaivaöl, so scheidet sich beim langsamen Erhitzen auf 100° (wobei man sich vor dem Uebersteigen und dem Umhergeschleudertwerden der Mischung zu hüten hat) aus der heifsen Flüssigkeit eine butterartige Schicht verharzten Copaivaöles ab und macht das erkaltete Oel gelatinös. Pfefferminzöl-Campher scheidet sich dagegen aus dem mit Salpetersäure behandelten Oele erst beim Erkalten und zwar in Körnern ab.

Analyse der Seife.

F. Schulze (2) bespricht die jetzt häufig vorkommenden Verfälschungen der Seife mit Kartoffelmehl, welche leicht durch das Mikroscop, besonders bei Zusatz von Jodtinctur, mit Wasserglas, welche beim Behandeln des durch Ausziehen mit heifsem Alkohol erhaltenen Rückstandes mit Salzsäure, und mit Wasser bindenden Substanzen, welche durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen erkannt werden können. Er macht ferner auf die werthlosen Zusätze, wie von Glycerin, Galle und Harzseife auf-

(1) Aus Bull. gén. de thérapeutique LXXIII, 317 in Arch. Pharm. CLXXXIX, 132. — (2) Aus Landwirthsch. Ann. d. mecklenb. patriot. Vereins 1869, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CXCI, 245; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 511; Chem. Centr. 1869, 556; Arch. Pharm. CLXXXVIII, 13; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 116; Chem. News XX, 44; Bull. soc. chim. [2] XIII, 555; J. pharm. [4] XII, 137.

Analyse der Seife.

merksam und giebt dann eine Methode der Werthbestimmung an. Von der Ansicht ausgehend, dafs die Wirksamkeit und also der Werth einer Seife nach dem Grade ihrer Leistung zur vollständigen Enthärtung des Waschwassers und der hierauf folgenden Schaumbildung beim Schütteln zu bemessen sei, empfiehlt Er folgendes Verfahren, welches gewissermafsen Umkehrung des Princips der Clark'schen (1) Methode zur Bestimmung des Härtegrades von Wasser ist. Von der zu prüfenden Seife wird ein bestimmtes Gewicht in heifsem Wasser gelöst, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und diese Lösung aus einer Burette zu einer gemessenen Menge Kalklösung von bestimmtem Gehalt zugesetzt, bis sich nach starkem Schütteln ein Schaum bildet, der binnen 5 Minuten nicht zusammensinkt. Je weniger Seifenlösung hierzu verbraucht wird, um so besser ist die Seife. Man berechnet schliefslich, wie viel Gewichtstheile der untersuchten Seife auf 1 Gewichtstheil Kalk kommen.

Von festen Seifen wurden 5 Grm. zu 200 CC., von Schmierseifen 5 Grm. zu 100 CC. Lösung verwendet; von der Kalklösung, welche im Liter 1,6 Grm. CaO enthielt, wurden jedesmal 3 CC. abgemessen, mit 20 CC. Wasser und etwas Sodalösung versetzt. Bei zwölf Proben von Seifen verschiedener Herkunft ergaben sich nach diesem Verfahren für 1 Th. CaO zwischen 19,8 und 61,46 Th. liegende Mengen als zur Schaumbildung erforderlich.

A. Span (2) hat eine ausführliche Abhandlung über die quantitative Analyse der Seifen veröffentlicht. Er erwähnt zuerst, dafs nach den bisher üblichen Methoden häufig die Summe der gefundenen Bestandtheile nicht die Gewichtsmenge der in Arbeit genommenen Substanz erreicht. Man müfste demnach eine Untersuchungsart in

(1) Jahresber. f. 1850, 608; vgl. Pons, Jahresber. f. 1866, 742. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 408; Zeitschr. anal. Chem. IX, 280.

Analyse der Seife.

Anwendung bringen, welche gestattet, die Substanzen, welche zu dem angedeuteten Fehler Veranlassung geben, im (etwa bei 110°) getrockneten Zustand zur Wägung zu bringen. Er zerlegt nun gewogene Mengen der zu untersuchenden fein geschabten Seife, während eine Parallelprobe zur Bestimmung des Wassergehalts getrocknet wird, in einem Scheidetrichter nach geschehener Auflösung in Wasser mit Normalschwefelsäure und nimmt durch Schütteln mit Aether die abgeschiedenen Fettsäuren auf, welche nach der Verdunstung desselben und bei 110° bis zur Constanz im Gewicht ausgetrocknet zur Wägung gelangen. Auf 1 Grm. Seife werden 50 CC. Wasser, 5 CC. Schwefelsäure und 50 CC. Aether verwendet; die Aetherlösung ist nach dem Abfliefsen der unteren Flüssigkeitsschicht zwei- oder dreimal mit Wasser zu waschen. Directe Versuche haben gezeigt, dafs der in der wässerigen Flüssigkeit gelöste Aether keine Fettsäuren in dieselbe einführt. Man übersättigt nun die saure Lösung mit Ammoniak, verdunstet, trocknet gleichfalls bei 110° und wägt. Durch Glühen, Behandeln mit festem kohlens. Ammon (nöthigenfalls Bestimmung der in dem gewogenen Rückstand enthaltenen Schwefelsäure) erfährt man die Menge des vorhandenen Alkali's, eventuell das Verhältnifs zwischen Kali und Natron, wenn aufserdem das in Wasser Unlösliche bestimmt wird. Selbstverständlich hat man einem Gehalt an unorganischen Einmengungen, Chlornatrium, schwefels. oder kohlens. Alkali gehörig Rechnung zu tragen. Ist nun die Menge des Glührückstands und des darin enthaltenen Alkalisulfats bekannt, so weifs man, wie viel Schwefelsäure bei der Zerlegung der Seife im Ueberschufs vorhanden war, und folglich, wie viel schwefels. Ammoniak man im Abdampfungsrückstand erhalten mufs. Dieser Betrag, zu dem Glührückstand hinzuaddirt, müfste das Gewicht des Trockenrückstands bei 110° wiedergeben, falls kein anderer, bei dieser Temperatur beständiger, in der Glühhitze aber entweichender Körper vorhanden wäre.

Analyse der Seife.

Man erhält nun bei den Seifen des Handels einen namhaften, oft sehr beträchtlichen Ueberschufs im Trockenrückstande, der das Mafs der besprochenen fremden, im Allgemeinen organischen Substanz bildet. Ueber die chemische Natur derselben kann man schon wegen ihres Wechsels mit der Seifensorte nicht wohl eine bestimmte Angabe machen. In den untersuchten Seifensorten war Glycerin kein vorwiegender Bestandtheil dieser Einmengungen. Nach dem Ausziehen des Eindampfungsrückstands mit Alkohol erhält man bei der Verdunstung des letzteren eine schwierig einzutrocknende braun gefärbte Masse, die meistens einigen Stickstoff enthält und häufig unter starkem Rufsen und Hinterlassung von Kohle verbrennt. Man wird sie am Besten als fremde organische Beimengungen aufführen, da sich ihr die absichtlichen Zusätze, wie Stärke, Leim, Traganth, Galle u. s. w. beigesellen. Wegen der von Span für die Berechnung von Seifenanalysen nach Seiner Methode gegebenen Formeln müssen wir auf das Original verweisen.

Joffroy (1) trocknet 50 Grm. Seife im Wasserbade und setzt dann 12,5 Grm. in fein geschabtem Zustande der Luft aus, um vorhandene caustische Alkalien in kohlensaure überzuführen. Er trocknet diese Portion abermals und löst sie darauf in starkem Alkohol. Im unlöslichen Rückstand wird durch Wägung die Summe von verschiedenen Alkalisalzen, welche der Seife beigemengt sind, durch Titrirung die Menge der in diesen in caustischem Zustand vorhandenen Alkalien gefunden; die Differenz giebt das Gewicht der Chlorverbindungen und schwefels. Salze. Aus der alkoholischen Lösung werden nach dem Eindampfen wie gewöhnlich durch Zersetzung mit Salzsäure die fetten Säuren abgeschieden und ebenso wie die ge-

(1) Aus Moniteur scientif. 1869, November in Chem. News XX, 239; Zeitschr. anal. Chem. IX, 282. (Ist im Monit. scientif. von 1869 nicht zu finden.)

bildeten Chloralkalien bestimmt. Um unverseiftes Fett zu ermitteln, werden 10 Grm. Seife mit Salzsäure behandelt, die abgeschiedenen Fettsubstanzen mit Baryt verseift und mit Alkohol ausgezogen. Derselbe löst nur unverseift gewesenes Fett. Aus 5 Grm. scheidet Joffroy ferner die Fettsäuren mit Schwefelsäure ab, um aus Schmelzpunktbestimmungen annähernde Schlüsse auf die Natur derselben zu machen. Er giebt ferner eine zweite Methode der Analyse an, welche darin besteht, daſs 1 Grm. Seife mit Aether und Essigsäure behandelt und die entstehende Aetherlösung zur Ermittelung des Fettsäuregehalts, die Essigsäurelösung zur Alkalibestimmung auf bekannte Weise verwendet wird.

Analyse der Seife.

Nachweis von Paraffin in Wachs.

H. Hager (1) schlägt zur Abscheidung des Paraffins aus damit verfälschtem Wachs vor, eine Probe von etwa 2 Grm. mit einer Lösung von 1,5 Grm. Kalihydrat in 4 bis 5 Grm. Wasser unter Schütteln kurze Zeit gelinde zu kochen und die bis nahe zum Erstarren des Wachses abgekühlte Mischung mit 6 bis 8 Grm. Petroleumäther zu behandeln. Aus der durch Schütteln entstehenden Emulsion scheidet sich der Petroleumäther erst ab, wenn man einen Ueberschuſs von wässeriger Bleizuckerlösung hinzusetzt. Ein Theil des Paraffins ist im Petroleumäther gelöst und wird mit demselben abgegossen, der Rückstand wiederum mit Petroleumäther geschüttelt und decantirt und dieſs wiederholt, bis ein Tropfen der Aetherlösung keinen Fettfleck mehr auf Papier hinterläſst. Die vereinigten Lösungen werden in einem hohen Gefäſs, da sie sich in flachen über den Rand ziehen und dadurch Verlust herbeiführen, eingedampft. Der Rückstand, den reines gelbes Wachs bei diesem Verfahren liefert, beträgt 14 bis 16 pC.; was

(1) Aus Pharm. Centralh. 1869, 51 in N. Jahrb. Pharm. XXXI, 286; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 241; Zeitschr. anal. Chem. IX, 133 u. 419; Chem. News XIX, 310.

Nachweis von Paraffin in Wachs.

mehr gefunden wird, ist als Paraffin in Rechnung zu bringen. Durch vorsichtiges Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure kann auch das so abgeschiedene Paraffin leicht vollständig rein dargestellt und erst dann gewogen werden. Anhaltspunkte für die Erkenntnifs verfälschten Wachses finden sich schon in der seifigen Schlüpfrigkeit und der beim Kneten zwischen den Fingern auffallenden geringen Klebrigkeit. Auch wird das spec. Gewicht bedeutend niedriger gefunden, wie bei reinem Wachs, welches bei 20° 0,965 bis 0,975 zeigt. Letztere Eigenschaft kann zur Auffindung einer anderen Verfälschung, nämlich mit japanischem Wachs, dienen, welches ein höheres spec. Gewicht, 0,990 bis 1,012, hat.

Analyse der Milch.

E. H. v. Baumhauer (1) bespricht eingehend die verschiedenen bis jetzt angewendeten Methoden zur Analyse der Milch. Er verwirft zunächst alle Prüfungen, welche mit Hülfe von Aräometern geschehen, da die Milch, als Lösung von Substanzen, welche specifisch schwerer sind als Wasser, einen weit leichteren Körper, den Rahm, suspendirt enthält und deshalb ein mittleres spec. Gewicht zeigt, welches nach Entfernung eines Theils des Rahms durch Wasserzusatz wieder ausgeglichen werden kann. Gegen die Verwendung der Aräometer zu Dichtigkeitsbestimmungen ist ferner einzuwenden, dafs der Ausdehnungscoëfficient der Milch unbekannt ist und sein mufs wegen der wechselnden Mengen gelöster Bestandtheile. Man wäre also gezwungen, immer bei ein und derselben Temperatur zu arbeiten. Ferner kann die Quantität Milch, welche an den nicht eintauchenden Theil des Instruments gelangt, Fehler veranlassen, welche einem Wassergehalt bis zu 5 pC. entsprechen. Bei Vergleichung der Angaben

(1) Arch. néerland. IV, 239; Zeitschr. anal. Chem. IX, 422; Dingl. pol. J. CXCV, 178; N. Rep. Pharm. XXXIII, 217; Chem. Centr. 1870, 203.

Analyse der Milch.

von einem Chevallier'schen Galactometer, und einem Geifsler'schen Aräometer mit Bestimmungen durch Wägung ergaben sich grofse Abweichungen, besonders bei nicht abgerahmter Milch. Es können sich die Kügelchen, welche ein Bestreben haben aufwärts zu steigen, an das eingetauchte Instrument hängen und so dessen Angaben unrichtig machen. Bei abgerahmter Milch steht das spec. Gewicht zudem in keinem bestimmten Verhältnifs zur Summe der gelösten Bestandtheile, da die relativen Mengen derselben wechseln. Versuche bewiesen auch, dafs zwischen den Angaben des Cremometers oder Lactoscops und dem Gehalte der Milch an durch Aether ausziehbarem Fett nur sehr wenig Beziehung stattfindet. Wurde ein Cremometer mit nicht geschüttelter Milch, ein zweites mit derselben Milch, welche aber eine Minute, ein drittes mit solcher, welche zwei Minuten geschüttelt war, gefüllt, so schwankten die Angaben dieser Instrumente zwischen 6 und 10 Raumprocenten. Es erklärt sich diefs aus dem Einflufs, den die Bewegung auf die Art der Abscheidung der Butterkügelchen hat.

Baumhauer wendet sich dann, wie bereits früher (1), gegen die Methoden, welche die Bestimmung nur eines der Bestandtheile der Milch bezwecken. Da der relative Gehalt an allen Bestandtheilen sehr schwankend ist, mufs sich die Beurtheilung einer Milch natürlich auf die Bestimmung von mehreren stützen. Er empfiehlt deshalb Seine Methode, welche gestattet, aufser der Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile den Gehalt an Fett und, in zweifelhaften Fällen, an Zucker oder Caseïn zu ermitteln, und wiederholt die Beschreibung des Verfahrens.

Heeren (2) verurtheilt ebenfalls den Gebrauch des Cremometers, da Er findet, dafs sich immer nur ein Theil

(1) Jahresber. f. 1861, 873. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 396; Chem. Centr. 1870, 304; Chem. News XX, 203.

Analyse der Milch. des vorhandenen Fettes als Rahm zur Oberfläche der Milch begiebt, so daſs nicht selten bis zu 40 pC. fehlerhafte Resultate erhalten werden. Er weist ferner nach, daſs die Undurchsichtigkeit der Milch von der Gröſse der Fettkügelchen abhängt, und daſs deshalb alle optischen Milchproben (1) verschiedene Werthe für einen völlig gleichen Fettgehalt liefern müssen, je nachdem die Milch vorher theilweise entrahmt (von den gröſseren Fettkügelchen befreit) war, oder nicht. Eine Differenz zwischen der optischen und chemischen Prüfung läſst auf stattgehabte Abrahmung schlieſsen, da bei intacter Milch fast völlige Uebereinstimmung beobachtet wurde.

Analyse des Harns. S. Schenk (2) hat die Harnstoffbestimmung nach Liebig's (3) Methode einer Prüfung unterworfen. Voit (4) hatte schon gefunden, daſs die Resultate derselben nicht vollständig mit dem Stickstoffgehalt des Harns, welcher durch Verbrennung mit Natronkalk gefunden wird, übereinstimmen. Schenk beobachtete nun, daſs schon beim Vermischen des Harns mit Barytwasser Ammoniak frei wird (5), daſs ferner beim Eindampfen des Harns Ammoniak entweicht, und daſs ein Verlust an letzterem bei dem Vermischen mit Natronkalk unvermeidlich ist. Er setzte deshalb zum Harn einige Krystalle reiner Weinsäure hinzu, vermischte denselben mit ausgeglühtem Quarzsand und trocknete ihn darauf im Vacuum ein. Mit groſser Vorsicht ausgeführte Verbrennungen mit Natronkalk oder Kupferoxyd gaben Resultate, welche von den durch Titrirungen nach Liebig's Verfahren erhaltenen in den meisten Fällen erheblich abwichen. In acht Versuchen lieferte die Verbrennung von 10 CC. Harn viermal 0,01 bis 0,021 Grm.,

(1) Jahresber. f. 1863, 714; f. 1867, 882. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 162; Wien. Anz. 1869, 27; Zeitschr. anal. Chem. IX, 423; Chem. Centr. 1870, 15; Instit. 1869, 144. — (3) Jahresber. f. 1853, 690. — (4) Jahresber. f. 1857, 563. — (5) Vgl. Brücke, Jahresber. f. 1868, 869.

einmal 0,001 Grm. Stickstoff mehr, dreimal aber 0,009 bis 0,014 Grm. weniger als die Titrirung. Bei der Umrechnung auf die in 24 Stunden producirte Harnmenge wird Liebig's Methode also, wenn 1000 CC. Harn vorhanden sind, in einem Fall 1,4 Grm. Stickstoff zu viel, ein anderes Mal 2,1 Grm. zu wenig angeben. Nach Voit's Angaben entsprechen aber 3,4 Grm. Stickstoff 100 Grm. eiweifshaltiger Substanz, respective Fleisch; für die erwähnten Differenzen werden also 29,4 Grm. zu viel oder 61,76 Grm. zu wenig in Rechnung kommen. Bei Versuchen mit Menschen oder Thieren werden nun 5 Grm. Zu- oder Abnahme vom Körpergewicht noch mit Sicherheit ermittelt, weshalb Liebig's Methode für Stoffwechselversuche nicht ausreichend erscheint.

Analyse des Harns.

Vergleichende Bestimmungen nach den Methoden von Heintz (1), Liebig und durch Verbrennung ergaben, dafs die erstgenannte regelmäfsig kleinere Zahlen liefert, als die beiden übrigen. Da es nun wahrscheinlich ist, dafs dieselbe richtige Resultate für den Harnstoff, der noch als solcher im Harn enthalten ist, giebt, so müssen die nach Liebig's Methode gefundenen zu grofs sein, also nicht blofs den Harnstoffgehalt anzeigen.

G. Bouchardat (2) zerlegt salpeters. Harnstoff durch nascirenden Wasserstoff und berechnet die Menge desselben aus dem Gewicht der frei werdenden Kohlensäure. Er bringt die Lösung des Harnstoffs (oder mit basischessigs. Blei behandelten Harn) in einen Kolben von 200 CC. Inhalt zu einer ungewogenen Quantität Zink und setzt einen Stopfen mit doppelter Durchbohrung auf, welcher eine Trichterröhre mit verengter Spitze und ein Ableitungsrohr trägt. Letzteres wird mit dem Absorptionsapparat, welcher aus einem Gefäfs mit Schwefelsäure, einem U-Rohr mit Chlorcalcium und einem Kaliapparat besteht, verbunden.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 991. — (2) Monit. scientif. XI, 640.

Analyse des Harns. Man gieſst nun zuerst etwas Salpetersäure, dann mit dem gleichen Volumen Wasser vermischte Salzsäure in das Trichterrohr. Die Gasentwickelung beginnt sofort und man hat dieselbe nur gegen das Ende der Operation durch gelindes Erwärmen zu unterstützen. Vor der Wägung ist natürlich der das Kugelrohr füllende Wasserstoff durch Luft zu verdrängen.

W. V. Harcourt (1) erkannte, daſs die Harnsäuremenge, welche durch Zusatz von Salzsäure (2,5 pC.) zum Urin abgeschieden wird, sich durch Verdünnung des letzteren stark vermindert, während sie sich durch dem Ansäuern vorausgehendes Eindampfen erheblich vermehrt. Die Gewichtsschwankungen in einer Reihe von Versuchen waren so groſs, daſs in den äuſsersten Fällen viermal so viel Harnsäure aus dem eingedampften wie aus dem frischen Harn erhalten wurde. (Noch gröſsere Verluste zeigten sich bei Anwendung von Salpetersäure.) Er verwendete deshalb ein Viertel der in 24 Stunden gelassenen Harnmenge zu jeder Bestimmung, concentrirte bis auf ungefähr 100 Grm. und setzte $^1/_{20}$ des angewandten Harnvolumens von einer Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol hinzu. Der Niederschlag wurde nach 48 Stunden zuerst mit Methylalkohol, dann mit gleichen Theilen Essigsäure und Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise wurde die Harnsäure in ganz krystallinischem Zustande und von heller Farbe erhalten und verschiedene Versuche zeigten völlig genügende Uebereinstimmung.

Später modificirt Harcourt (2) dieſs Verfahren auf folgende Weise. Er neutralisirt den dritten oder vierten Theil des Harns von 24 Stunden, wenn sauer mit kohlens. Kali, wenn alkalisch mit Salzsäure, dampft auf 50 Grm. ein und setzt 15 Grm. Salzsäure zugleich mit 50 Grm.

(1) Chem. News XX, 171. — (2) Rep. Br. Assoc. XXXIX, Transact. 122.

Alkohol hinzu. Nach der Abscheidung wird decantirt und zuerst mit Alkohol, dann mit Essigsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, ausgewaschen.

Analyse des Harns.

H. Byasson (1) macht Angaben über die Bestimmung der freien Säure, der Harnsäure und der Phosphorsäure im Harn, unter welchen nur die über Herstellung zum Titriren dienender Uranlösung neu sind. Er löst Urannitrat in Aether, filtrirt, überläfst die Lösung an einem dunklen Orte der Verdunstung, giefst die milchige gelbliche Mutterlauge ab und behandelt das ausgeschiedene Salz nochmals in gleicher Weise. Endlich krystallisirt Er dasselbe aus destillirtem Wasser um, löst 7,0985 Grm. zu 1 Liter, setzt einige Tropfen Kalilösung und dann so viel Essigsäure hinzu, bis der Uranoxydniederschlag wieder gelöst ist. Diese Lösung soll sich (auch am Licht) über Jahr und Tag halten.

O. Schultzen (2) giebt zur Bestimmung von oxalsaurem Kalk dem frisch entleerten, mit Ammoniak alkalisch gemachten Harn etwas mehr Chlorcalcium zu, als zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure erforderlich ist und verdampft auf ein kleines Volumen. Nach Zusatz von starkem Weingeist und zwölfstündigem Stehen wird filtrirt, mit Weingeist völlig ausgewaschen und durch Behandeln mit Aether eine Spur Fett entfernt. Es bleibt ein gelbliches trockenes Pulver zurück, das aus schwefels. und harns. Alkalien, phosphors. und oxals. Kalk besteht. Dasselbe wird erst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nach dem Filtriren durch Ammoniak und Essigsäure im Ueberschufs gefällt. Der oxals. Kalk wird durch phosphors. Natron in Lösung gehalten, weshalb der Alkohol-

(1) Aus Pharm. Centralhalle IX, Nr. 41 in Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 80. — (2) Aus Arch. f. Anat., Physiol. u. wissensch. Med., 1868, 719 in Chem. Centr. 1869, 559; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 521.

Analyse des Harns.

auszug des Verdampfungsrückstandes, wenn kein Chlorcalcium zugesetzt wurde, stets Oxalsäure, wahrscheinlich als Natronsalz, enthält. Eine Reihe von Versuchen gab für Menschenharn 0,1 Grm. oxals. Kalk als Normalmenge für die 24 stündige Ausscheidung; diese wuchs bei Icterus catarrhalis bis zu 0,5 Grm.

C. Neubauer (1) bemerkt hierzu, daſs Er sich seit längerer Zeit einer ähnlichen Methode bediene. Er sättigt 200 bis 400 CC. zuvor filtrirten Harn mit Ammoniak, setzt eine genügende Menge Chlorcalcium zu und schlieſslich Essigsäure bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlags. Nach 24 Stunden ist der oxals. Kalk gemeinschaftlich mit Harnsäure abgeschieden; er wird gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst und entweder durch Ueberschichten mit verdünntem Ammoniak oder, nach starkem Verdünnen, mit Ammoniak und Essigsäure so langsam gefällt, daſs die Ausscheidung in schönen mikroscopisch erkennbaren Krystallen erfolgt. Neubauer hat so oft Harn mit negativem Resultat auf Oxalsäure geprüft, daſs Er noch zweifelt, ob dieselbe zu den normalen Bestandtheilen desselben gehört.

Winogradoff (2) fand, daſs der Zuckergehalt von diabetischem Harn bei der Bestimmung des Kreatinins nach Neubauer's (3) Methode störend wirkt. Er entfernte daher den Zucker dadurch, daſs Er ihn mittelst reiner Hefe in Gährung versetzte, nachdem nachgewiesen war, daſs dieſs Verfahren auf den Kreatiningehalt keinen Einfluſs ausübt. Ihm sowohl, wie C. Gaehtgens (4), der sich auch dieses modificirten Verfahrens bediente, zeigten sich Schwierigkeiten, das Kreatininchlorzink rein zu erhalten.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 521. — (2) Aus Virchow's Archiv XXVII in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 100. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 828. — (4) Medicin.-chem. Unters. I, 301; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 100.

Analyse des Harns.

Es fanden sich entweder krystallinische Beimengungen (Zuckerkochsalz ?), oder ein amorpher phosphorhaltiger Körper (Zinkverbindung der Glycerinphosphorsäure ?) in demselben.

Moers und Muck (1) prüften Harn auf Milchsäure (bei Osteomalacie) auf folgende Weise. Sie machten frischen Harn mit Kalkmilch schwach alkalisch, kochten, filtrirten und verdampften im Wasserbade zur Syrupconsistenz. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Gypses wurde stark concentrirt, dann Wasser und Zinkoxyd zugegeben. Vom Ueberschufs des letzteren mufste abfiltrirt und nach dem Eindampfen das milchs. Zink mit Alkohol ausgezogen werden. Durch Verdunstung erhielten Sie darauf für die mikroscopische Untersuchung geeignete Krystalle desselben.

C. Méhu (2) bespricht die zur Bestimmung von Eiweifs, namentlich im Harn, üblichen Methoden und fügt zu diesen eine neue hinzu. Bei der Abscheidung durch Wärme allein (war alkalische Reaction vorhanden, nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure) ist zunächst wirkliches Kochen erforderlich. Wenn sich hierdurch auch die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit klar erhalten läfst, so bleibt immer das Auswaschen des ersteren schwierig, lang dauernd und unvollständig, so dafs genaue Resultate nicht erzielbar sind. Die so häufig zur Nachweisung von Eiweifs dienende Salpetersäure kann nicht zur quantitativen Bestimmung gebraucht werden, da man nie weifs, wie viel von ihr zur Fällung erforderlich ist. Durch überschüssige Säure wird letztere aber nicht vollständig; kocht man,

(1) Aus Deutsch. Arch. f. klin. Med. V, 486 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 520. — (2) J. pharm. [4] IX, 95; Chem. Centr. 1869, 236; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 522; N. Rep. Pharm. XIX, 178; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 224; Chem. News XX, 215.

Analyse des Harns.

oder wartet längere Zeit, so bildet sich ein gelber Nitrokörper (Xanthoproteïnsäure). Die den Niederschlag aufnehmenden Filter werden beim Trocknen brüchig und verändern ihr Gewicht, auch wenn man mit Alkohol auswäscht. Obwohl die Harnsäure mit niederfällt, läfst sich meistens kaum die Hälfte von mit Urin vermischtem Eiweifs durch Salpetersäure wieder erhalten, da der Niederschlag beim Auswaschen in dem Grade löslich wird, in dem der Säuregehalt der Flüssigkeit abnimmt.

Nach vielen Versuchen mit Eier- und Serumeiweifs fand Méhu, dafs sich die Bestimmungen sehr rasch mit einer Mischung von gleichen Theilen Phenylsäure, käuflicher Essigsäure und 2 Th. Alkohol von 90 pC. ausführen lassen. Auf 100 Grm. eiweifshaltiger Flüssigkeit werden 2 CC. Salpetersäure und 10 CC. Phenylsäurelösung verwendet. Der Niederschlag läfst sich gut abfiltriren und wird erst mit Wasser, welchem $^1/_2$ pC. Phenylsäure zugesetzt wurde, dann mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen und schliefslich bei 110° getrocknet. Die Phenylsäure geht keine Verbindung mit dem Eiweifs ein und die Operationen erfordern so wenig Zeit, dafs der gröfste Theil der Harnsäure sich erst beim Stehen des Filtrats abscheiden kann. Letzteres erscheint oft trüb von Phenylsäure, wird aber durch Alkoholzusatz wieder klar. Läfst man die Essigsäure weg, so scheiden sich Salze, besonders phosphorsaure, aus dem Harn ab. Das Eiweifs wird in solcher Reinheit gefällt, dafs beim Verbrennen niemals 1 pC. Asche zurückbleibt. Aus diesem Grunde wurden von 1 Grm. Trockenrückstand entsprechenden Mengen von Eiereiweifs, welches 6 bis 7 pC. Asche giebt, nach dem Mischen mit Harn durch die Abscheidung mit Phenylsäure 0,92 bis 0,97 Grm. wiegende Mengen, die höchstens 0,02 bis 0,03 Grm. Harnsäure einschliefsen, erhalten. Bei qualitativen Proben mufs man sich durch Verdünnen mit Wasser überzeugen, dafs entstehende Trübungen wirklich von Eiweifs, nicht von Phenylsäure herrühren.

Analyse des Harns.

C. Schacht (1) fand, dafs Méhu's Reagens in Harn mit geringem Eiweifsgehalt keine sofortige Fällung erzeugt; zur Absonderung des Niederschlags aus 100 CC. von einem diabetischen Harn, welche nach gewöhnlichem Verfahren 0,021 Grm. Eiweifs lieferten, waren 12 Stunden erforderlich und das erhaltene Gewicht betrug 0,025 Grm.

C. Gerhardt (2) beobachtete das Vorkommen verschiedener Eiweifsarten im Harn von Nierenkranken. Der Harn von mehreren derselben gab weder beim Versetzen mit Salpetersäure, noch beim Kochen Niederschläge, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Die erzeugte Fällung war zum Theil in Wasser löslich und die wässerige Lösung trübte sich beim Kochen; Salpetersäure löste den Niederschlag auf, jedoch traten die übrigen Eiweifsreactionen mit der gröfsten Deutlichkeit ein.

Reactionen veränderter Albuminate.

W. Schmidt (3) stellte Versuche mit Albuminaten an, welche durch Wasser bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° verändert waren. Coagulirtes Serumeiweifs gab nach fünfstündiger Digestion eine höchst schwach alkalische Lösung, welche filtrirt nicht durch Alkohol oder Kochen, wohl aber durch schwefels. Kupfer, essigs. Blei, Quecksilberchlorid, verdünnte Schwefelsäure und Essigsäure gefällt wurde und mit Millon's Reagens eine deutliche Reaction zeigte.—Nach Wurtz dargestelltes Serumeiweifs lieferte durch achtzehnstündige Erhitzung eine klare neutrale Lösung (die Substanz war nicht geschwärzt); Alkohol verursachte keine Fällung, wohl aber Essigsäure, deren Ueberschufs wieder lösend wirkte. Millon's und Fehling's Lösungen gaben schöne Reactionen, NO_5 ein im Ueberschufs unlösliches Präcipitat. Die Flüssigkeit diffundirte gegen Wasser weder Albumin noch Pepton und enthielt Spuren

(1) Arch. Pharm. CLXXXIX, 19. — (2) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1869, 174 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 520. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 130.

Reactionen veränderter Albuminate.

von Ammoniaksalzen. — Caseïn aus Milch mit Essigsäure gefällt wurde fünf Stunden mit Wasser einer Temperatur von 135° ausgesetzt. Der Inhalt der Röhre war eine gelbe, am Boden zerflossene und fest adhärirende Masse geworden, überdeckt von einer Harngeruch zeigenden, schön gelben und deutlich sauren Flüssigkeit, die von Alkohol nicht gefällt wurde, sich aber durch Millon's Reagens färbte. — Mit Alkohol behandeltes Fibrin zeigte nach fünfstündiger Erhitzung Gasentwickelung und lieferte eine stark schäumende Flüssigkeit von etwas saurer Reaction; das Fibrin war gequollen. Es entstand eine Fällung durch Alkohol, unlöslich bei Wasserzusatz, keine Fällung durch Essigsäure, starke durch Ferrocyankalium und Reactionen mit den Reagentien von Millon und Fehling, mit essigs. Blei, schwefels. Kupfer, Quecksilberchlorid, Salpetersäure und Tannin. — Gewöhnliches trockenes Fibrin gab durch 36 Stunden währende Einwirkung eine der vorigen ähnliche Lösung, so wie ein weifses Pulver. Die Alkoholfällung löste sich beim Verdünnen wieder; Kochen bewirkte keine Fällung, sondern Klärung der etwas trüben Flüssigkeit. Essigsäure gab sehr starken Niederschlag, Salpetersäure einen in der Hitze gelb löslichen. Alle noch angegebenen Reagentien veranlafsten Fällungen, ebenso Kohlensäure, jedoch Neutralisation mit verdünntem Kali nicht. Das Albumin löste sich in Salzsäure von 0,1 pC.; Leucin und Tyrosin waren nicht nachweisbar. — Frisches Fibrin gab nach 16 Stunden ganz ähnliche Resultate, nur löste sich der Niederschlag durch Salpetersäure nicht im Ueberschufs, während diefs bei dem durch Bleizucker hervorgerufenen der Fall war. Die Lösung diffundirte nicht und enthielt Ammoniaksalze (nach der Nefsler'schen Probe). — Auch bei fünfstündigem Digeriren von fibrinoplastischer Substanz bei 135° wurde eine gelbliche Lösung erhalten, welche die angegebenen Reactionen zeigte, nur wurde keine Fällung durch Alkohol bewirkt.

In keinem dieser Versuche wurde die Bildung von eigentlichen Peptonen beobachtet; die saure Reaction nahm mit der Dauer des Erhitzens zu, während Meifsner das Umgekehrte, Rückkehr zur alkalischen Reaction, angiebt.

Reagens für thierische Gewebe.

Ph. Owsjannikow (1) empfiehlt eine Lösung von Fremy's Osmiamidverbindung (1 Grm. in 1000 CC. Wasser) zur Färbung thierischer Gewebe für mikroscopische Untersuchungen.

Verhalten der Blutpigmente.

Koschlakoff und S. Bogomoloff (2) fanden, dafs auf 0° abgekühlte Lösungen von Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin beim Einleiten von Ammoniak allmälig gelblichbraun und endlich braungrün gefärbt werden und keine Absorptionsstreifen mehr zeigen. Alkalische Hämatinlösungen bekommen durch Ammoniak eine Orangefärbung; der Absorptionsstreifen verbleicht, im grünen Theil des Spectrums erscheint ein breiter aber diffuser Schatten und nach einiger Zeit fällt ein amorpher Niederschlag zu Boden. Dieser löst sich in Essigsäure und die Lösung zeigt den Streifen des sauren Hämatins. Arsenwasserstoff färbt Oxyhämoglobinlösungen erst gelbbraun, dann grünbraun, die Absorptionsstreifen verschwinden allmälig und an ihre Stelle tritt der Streifen des reducirten Hämoglobins, wobei die Lösung etwas roth wird. Am nächsten Tage verliert sich der letztere Streifen wieder. Kohlenoxydhämoglobin wird durch Arsenwasserstoff schmutzig-grün gefärbt und die Absorptionsstreifen werden vernichtet. Bei der Wirkung des Arsenwasserstoffs auf alkalische Lösung von Hämatin geht die Farbe allmälig in Roth über und man bemerkt zwei Absorptionsstreifen des reducirten Hämatins; Schütteln mit Luft ruft die Farbe des alkalischen Hämatins hervor, nach einigen Augenblicken fängt aber die Lösung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 466; J. pr. Chem. CVIII, 186; N. Rep. Pharm. XIX, 684. — (2) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1868, 609 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 228.

an sich rasch zu röthen und diesen Wechsel kann man etwa zehnmal erfolgen lassen. Bei längerem Durchleiten von Arsenwasserstoff wird die alkalische Lösung braun und scheidet zuweilen am nächsten Tage stahlgraue Arsenkrystalle ab. Nach dieser Zeit sind keine Streifen mehr zu entdecken, doch läfst sich durch ammoniakalische Lösung von weins. Eisenoxydul· die Gegenwart des Hämatins beweisen. Die Streifen des reducirten Hämatins sind noch bei weit gröfserer Verdünnung zu erkennen, als die des alkalischen oder sauren, und hierdurch konnte man sich immer überzeugen, dafs trotz der Einwirkung des Arsenwasserstoffs ein Theil des Hämatins unverändert blieb. Die Wirkung des Antimonwasserstoffs ist mit der der Arsenverbindung identisch.

Reaction auf Tyrosin.

M. v. Vintschgau (1) hat die Hoffmann'sche (2) Tyrosinreaction einer Untersuchung unterworfen. Er fand, dafs kalt gesättigte wässerige Tyrosinlösung durch Ueberschufs von salpeters. Quecksilberoxyd, welches durch Stehen über Oxyd von freier Salpetersäure möglichst befreit wurde, erst nach 7 bis 10 Minuten getrübt wird. Die Trübung nimmt beständig zu und nach 1 bis 2 Stunden hat sich ein weifsgelblicher flockiger Niederschag gebildet. Dieser wird durch Aufkochen pulverig und hell schwefelgelb, entsteht aber nicht, wenn überschüssige Salpetersäure vorhanden ist. Wird jedoch die Säure zum kalten Niederschlag gegeben, so bemerkt man in der Kälte keine Veränderung; er löst sich beim Kochen und beim Erkalten zeigt sich zuerst eine Trübung, später ein weifser, pulveriger, krystallinischer Niederschlag. Setzt man einige Tropfen salpetrigs. Kali zu der warmen Lösung des Niederschlags, welche etwas freie Salpetersäure enthält, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine schöne rothe Farbe an. Bei raschem Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, der beim Erwärmen mit intensiv rother Farbe gelöst wird

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 276. — (2) Jahresber. f. 1853, 587.

Reaction auf Tyrosin.

und beim Erkalten wieder erscheint. (Bei längerem Kochen bildet sich der bekannte rothbraune unlösliche Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos wird.) Wenn man dagegen das salpetrigs. Kali zu dem schon mit kalter Salpetersäure behandelten Niederschlag hinzu giebt, so tritt nur nach und nach eine rosenrothe Farbe auf und erst nach längerer Zeit wird auch der Niederschlag dunkelroth gefärbt. Doch beim Erwärmen der Mischung löst sich der weiſse Niederschlag vollkommen und die Flüssigkeit verhält sich wie oben angegeben. Der rothbraune Niederschlag ist in kalter concentrirter Salpetersäure löslich, die Lösung hat eine schöne rothe Farbe, die sich beim Kochen in eine gelbrothe umwandelt.

Durch Vermischen einer siedenden Tyrosinlösung mit einer sehr verdünnten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd (und zwar so lange fortgesetzt, bis eine Probe begann sich durch doppelt-kohlens. Natron zu trüben), wurden nach langsamer Abkühlung kleine vierseitige Pyramiden erhalten. Durch Kochen mit Wasser wurden dieselben zu Nadeln umgewandelt, welche nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_9H_{11}NO_3 + 2\,HgO + 2\,H_2O$ entsprachen. Beide Krystallformen gehören der Analyse nach derselben Verbindung an. Aus den von dieser herrührenden Waschwassern wurde durch Kochen und Zugabe von so viel salpeters. Quecksilberoxyd, daſs kein weiterer gelber Niederschlag entstand, ein amorphes Pulver gefällt, welches eine andere Verbindung ist. Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{11}NO_3 + 3\,HgO + H_2O$. Der aus der kalt gesättigten Lösung durch salpeters. Quecksilberoxyd erzeugte weiſsgelbe Niederschlag scheint ein Gemisch zu sein. Nach dem Lösen desselben in warmer verdünnter Salpetersäure scheidet sich als krystallinisches Pulver $C_9H_{11}NO_3 + 2\,HgO + H_2O$ ab.

Gegen salpeters. Quecksilberoxyd, Salpeter- und salpetrige Säure verhalten sich dem Tyrosin fast vollständig ähnlich : Eiereiweiſs, Kalialbuminat in verdünnter Kalilauge

Reaction auf Tyrosin.

gelöst und bis zur Entstehung der ersten Trübung mit Essigsäure versetzt, Serumeiweifs, Paraglobulin, Fibrin aus Ochsenblut, Syntonin, durch Auflösen von Fibrin in verdünnter Salzsäure, und Kleber, aus Weizenmehl durch Kneten dargestellt.

Gelöste Albuminsubstanzen geben mit kaltem salpeters. Quecksilberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen strohgelb färbt; beim Hinzufügen von salpetrigs. Kali nimmt der voluminöse Niederschlag eine rosenrothe Farbe an, ballt sich aber erst beim Versetzen mit Salpetersäure zusammen und färbt sich dann braunroth. Ueberschüssige Salpetersäure ruft Entfärbung hervor. Da demnach auch in dem Millon'schen (1) Reagens freie salpetrige Säure vorhanden sein mufs, so kann man dasselbe so bereiten, dafs man zu einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd etwas salpetrigs. Kali hinzusetzt und erst bei Vornahme der Reaction die nöthige Menge Salpetersäure zufügt.

Auffindung von Gallenfarbstoffen.

L. E. Maréchal (2) findet, dafs die Jodtinctur ein empfindlicheres Reagens auf Gallenfarbstoffe ist, als Salpetersäure. Giefst man zwei oder drei Tropfen derselben in gallehaltigen Harn, der neutral oder sauer sein kann, so entsteht eine prächtige smaragdgrüne Färbung, welche eine halbe Stunde andauert, dann aber durch Roth in Gelb übergeht. Ist der Harn alkalisch, so werden die ersten Tropfen zur Sättigung des Alkalis gebraucht. Die Reaction ist so empfindlich, dafs die Färbung noch wahrnehmbar war, als zu 60 Grm. Wasser wenige Tropfen Harn eines Gelbsüchtigen zugesetzt wurden. Bei sehr geringem Gallengehalt thut man jedoch gut, eine Vergleichung mit normalem Urin vorzunehmen. Durch Zusatz von etwas Eiweifslösung oder basisch-essigs. Blei entsteht in dem einen Fall ein grüner, in dem anderen ein gelblicher Niederschlag.

(1) Jahresber. f. 1850, 618. — (2). J pharm. [4] IX, 189; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 99.

Auffindung von Gallenfarbstoffen.

R. L. Maly (1) hat schon im vorigen Jahre (2) verdünntes Brom als Mittel empfohlen, die Stadien der Oxydation des Cholepyrrhins festzuhalten, also die verschiedenfarbigen Producte zu verfolgen, welche bei den Gallenfarbstoffproben entstehen. Derselbe versuchte jetzt, mit verdünntem Bromwasser von bekanntem Gehalt zu ermitteln, in welchem Verhältnifs die Sauerstoffmengen zu einander stehen, welche die verschiedenen Farben bedingen. Zu diesem Zweck wurde eine gewogene Menge Cholepyrrhin in Chloroform gelöst und mit Bromwasser titrirt. Es zeigte sich, dafs die Sauerstoffmenge, welche bis zum Ende der Reaction verbraucht wird, dreimal so grofs ist, wie die, welche die Biliverdinbildung veranlafst. Wahrscheinlich beträgt die gesammte Menge des verbrauchten Sauerstoffs drei Atome.

Bezüglich der Angaben von Th. Andrews (3) über die Absorptionsstreifen der Galle und der Arbeit von H. Fudakowski (4) über die Anwendung der Spectralanalyse zur Diagnose der Gelbsucht müssen wir auf das Original verweisen.

Apparate.

K. L. Bauer (5) hat die üblichen Methoden zur experimentellen Ermittelung der Gleichungen für die Reduction feiner Gewichtssätze beschrieben und Vorschriften für die Ableitung der Reductionstabellen gegeben.

W. Gintl (6) construirte eine Schwimmwage, welche bei technischen Analysen die gewöhnliche Wage ersetzen

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 597; Wien. Anz. 1869, 66; Instit. 1869, 183. — (2) Jahresber. f. 1868, 824. — (3) Rep. Br. Assoc. XXXIX, Transact. 59. — (4) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1869, 129 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 516. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 390. — (6) Dingl. pol. J. CXCI, 50; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 193; Zeitschr. Chem. 1869, 140.

Apparate. soll. Dieselbe ist eine Combination des Gewichtsaräometers mit dem Scalenaräometer, welche mit dem Nicholson'schen Instrument Aehnlichkeit hat. Ihr Schwimmcylinder besteht jedoch aus zwei wasserdicht aufeinander schliefsenden Theilen, welche das Einsetzen zu wägender Gefäfse ermöglichen, z. B. eines eigens hierfür zusammengestellten Kohlensäurebestimmungsapparates. Die Anfertigung einer corrigirten Scala gestattet eine solche Genauigkeit in den Ablesungen, dafs die gefundenen Resultate einer Reihe von Beleganalysen von denen gewöhnlicher gewichtsanalytischer Bestimmungen durchschnittlich nicht mehr, als um 0,3 pC. differiren.

H. Mc Leod (1) brachte an der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe verschiedene Abänderungen an, um sie für die Bestimmung von in Wasser gelösten Gasen geeignet zu machen. Derselbe (2) modificirte ferner den von Frankland und Ward (3) angegebenen Apparat für Gasanalysen. Wir müssen auf die beiden Abhandlungen verweisen, da sich dieselben nicht ohne die zugehörigen Abbildungen wiedergeben lassen.

Gondolo (4) beschrieb eine Burette, deren unterer, conisch verjüngter Theil durch das eingeschliffene Ende eines langen Gasstabes verschlossen wird, welcher länger als die getheilte Röhre ist. Letztere ist mit einem Stopfen versehen, durch welchen der Glasstab hindurch geht und dieser wird in seiner Stellung gehalten vermittelst einer Feder im Stopfen, welche ihn in die untere Oeffnung prefst und dadurch den Verschlufs sichert.

W. Johnson (5) giebt einen einfachen Apparat an, der vor und nach der Zersetzung kohlensäurehaltiger

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 307; Chem. News XX, 20; Zeitschr. anal. Chem. IX, 364. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 313. — (3) Jahresber. f. 1853, 703. — (4) Aus Rev. hebdomad. de chim. 1869, November in Chem. News XX, 273; Zeitschr. anal. Chem. IX, 370. — (5) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 111; Zeitschr. anal. Chem. IX, 90.

Substanz mit Kohlensäure gefüllt gewogen werden soll. Er will hierdurch das Verdrängen der frei gemachten Kohlensäure durch Luft umgehen, welches nach Seiner Ansicht nicht ohne Verlust von Wasserdampf bewirkt werden kann und demnach die Genauigkeit der üblichen Methoden beeinträchtigt. C. Ullgren (1) modificirte den Fresenius-Will'schen Apparat für Kohlensäurebestimmungen.

Apparate.

Apparate zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff sind von C. Ullgren (2), G. Seelhorst (3), F. Jicinsky (4), G. Hinrichs (5), E. W. Parnell (6) und C. J. H. Warden (7) beschrieben worden.

Rieckher (8) empfiehlt einen von Duflos zusammengestellten Apparat zur Bereitung von gesättigtem Chlorwasser.

Ch. E. Avery (9) findet es vortheilhaft, die Filter nach dem Zusammenlegen zu einem halbkreisförmigen Segment, statt wie üblich in der Mitte, an beiden Seiten zu falten, so dafs nicht die beiden Hälften auf einander liegen, sondern zwei Sectoren von 45° (die den vierten Theil des Halbkreises ausmachen) entstehen. Die unvermeidliche dreifache Papierlage wird hierdurch auf zwei getrennte Stellen der Trichterwand vertheilt, wenn man das Filter, ohne die Falten zu verletzen, in den Trichter einsetzt.

R. S. Dale (10) wendet bei Filtrationen mit der Wasserluftpumpe statt des Platinconus Kegel aus dünnem Drahtgeflecht von Platin oder Kupfer an.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 46. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 43. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 139. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 56; Zeitschr. Chem. 1869, 608. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 400; Zeitschr. Chem. 1870, 288. — (6) Chem. News XX, 187. — (7) Chem. News XX, 321. — (8) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 22; Chem. News XX, 191. — (9) Aus Am. J. Pharm. [3] XVI, 200 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 192. — (10) Chem. News XX, 128; Zeitschr. anal. Chem. IX, 249.

Apparate.

A. Gruner (1) stellt Asbestfilter her, indem Er Asbest mit Wasser in einem Mörser zu dünnem Brei anrührt, diesen in einen Trichter, dessen Verengung durch einige längere Asbestfasern verstopft ist, gießt und nun einen Kegel von Messingdrahtgewebe hineindrückt, der genau die Form der Trichterwand hat. Nach dem Abgießen des Wassers läßt sich der Kegel durch vorsichtiges Abheben entfernen und das am Glas haftende Asbestfilter kann getrocknet und zur Filtration von Säuren und alkalischen Laugen verwendet werden.

E. Fleischer (2) überspannt einen Trichter mit dünnem Baumwollenzeug, bindet darüber Filtrirpapier und taucht ihn darauf in die zu filtrirende Flüssigkeit. Durch Verbindung der Trichterröhre mit einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasrohr von ungleicher Schenkellänge wird ein Heber hergestellt, der bewirkt, daß auch schleimige Niederschläge sich rasch abfiltriren und auswaschen lassen.

G. Lunge (3) beschrieb einen Aspirator, der in den meisten Laboratorien nicht unbekannt sein dürfte.

A. Bauer (4) hat über Gasbrenner von Wiesnegg in Paris und einen Verbrennungsofen von Leopolder in Wien berichtet. Bei den ersteren wird durch die Drehung des Gashahnes auch die für den Luftzutritt bestimmte Oeffnung vergrößert oder verkleinert, also die Herstellung oxydirender und reducirender Flammen unmöglich gemacht. Letzterer hat keine Hähne, sondern Schieber, die bekanntlich an dem Fehler leiden, leicht einzurosten.

Thomas (5) hat nach dem Princip der Bunsen'-

(1) Aus Schweiz. Zeitschr. Pharm. in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 114. — (2) Chem. News XIX, 169; vgl. Lea, Jahresber. f. 1866, 831. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 48. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 198. — (5) Aus La propagation industrielle durch Rev. hebdomad. de chim. 1868, 15 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 443.

schen Lampe einen Gasbrenner construirt, welcher die Form der Berzelius'schen Weingeistlampe besitzt.

Apparate.

H. Bouilhet (1) gab die Zeichnung einer von Lang verfertigten Weingeistlampe, in welcher das im Docht befindliche Brennmaterial mit Hülfe eines zweiten, über die Dochthülse geschobenen Dochtes ganz gefahrlos erwärmt werden kann, wodurch eine bedeutende Verstärkung der Flamme erzielt wird.

C. Ullgren (2) zeigte, wie ein Wasserbad, welches mehrere Abdampfschalen aufnehmen kann, sich mit nur einer einfachen Gaslampe erhitzen läfst.

De Montrichard (3) construirte verschiedene Pumpen, in denen sich zwischen Kolben und Flüssigkeit eine Quecksilberschicht befindet. Er hält dieselben deshalb für Laboratoriumszwecke besonders geeignet.

F. Stolba (4) empfiehlt dünnen Eisendraht, der gewöhnlich Blumendraht genannt wird, als in vielen Fällen brauchbaren Ersatz für Platindraht, z. B. für Flammenreactionen, oder für Fäden und Schnüre beim Befestigen von Caoutchoucröhren auf Glasröhren.

A. Vogel (5) zerschneidet durchlöcherte Platintiegel in schmale längliche Streifen und umwickelt mit diesen den Draht von Eisendreiecken, welche Tiegel bei Glühungen tragen sollen. R. Schmitt (6) schiebt für diesen Zweck Stücke der Stiele von Thonpfeifen über die Drähte.

(1) Aus Bull. de la soc. d'encouragem. 1869, 465 in Dingl. pol. J. CXCIV, 207; Zeitschr. anal. Chem. IX, 370; Chem. News XX, 191. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 47; Zeitschr. Chem. 1869, 601. — (3) Ann. chim. [4] XVII, 73. — (4) Aus Polyt. Notizbl. XXIII, 305 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 448. — (5) N. Rep. Pharm. XVII, 275; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 449. — (6) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 449.

Apparate.

E. Kopp (1) beschreibt in dem Laboratorium des italienischen Industriemuseums zu Turin aufgestellte Erhitzungs- und Trockenapparate, welche theils für die Anwendung von Wasserdampf, theils von 40 bis 360° erwärmter Luft eingerichtet sind. In letzterem Fall wird die Temperatursteigerung durch Verminderung des Luftzutritts zu einer Reihe verticaler Gufseisenröhren bewirkt, um welche die Flamme der Feuerung circulirt.

(1) Monit. scientif. XI, 677.

Technische Chemie.

Metalle, Legirungen. Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

A. von Riemsdyk (1) bestimmte in der Utrechter Münze den Schmelzpunkt verschiedener Metalle mit Hülfe eines von Ihm construirten Pyrometers. Er erhitzte die chemisch-reinen Metalle zur Verhütung der Oxydation in einem Strom von reinem und trockenem Wasserstoffgas. Nach Seinen Versuchen schmilzt Kupfer bei 1330°, Gold bei 1240°, Silber bei 1040°, Zink bei 420°, Blei bei 326°, Cadmium bei 320°, Wismuth bei 268,3°, Zinn bei 228,5°. Beim Schmelzen findet weder mechanischer Verlust noch solcher durch Verflüchtigung statt. Selbst durch weit über den Schmelzpunkt hinausgehende Erhitzung werden Silber, Kupfer, eine Legirung beider, die 945 Th. des ersteren in 1000 Th. (wie die holländischen Silbermünzen) enthält, Zinn, Blei, Wismuth und die Rose's Metall genannte Legirung der letzten drei nicht merkbar verflüchtigt. Bei heller Rothgluth verloren 2,3433 Grm. Wismuth und 4,5183 Grm. Blei im Verlauf einer Stunde nur 1, bez. 0,5 Milligramm an Gewicht. Cadmium und Zink sind zwar völlig

(1) Chem. News XX, 32.

beständig bei ihrem Schmelzpunkt, beginnen aber wenige Grade darüber sich zu verflüchtigen. Zwischen Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit existirt kein Zusammenhang, wie daraus hervorgeht, dafs Cadmium am flüchtigsten, Zink weniger, Wismuth und Blei sehr wenig und Zinn gar nicht flüchtig ist.

Gold und Silber.

Fleury (1) will Gold- und Silbererze durch Flufsspath und Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser unter hohem Druck aufschliefsen. Die Metalle sollen aus der erhaltenen milchigen Flüssigkeit mit Hülfe von Quecksilber ausgezogen werden.

Dubois-Caplain (2) leitet die bei der Scheidung des Goldes von Silber und Kupfer mit Hülfe von Schwefelsäure entweichenden Dämpfe der letzteren, welche mit schwefliger Säure gemengt sind, in Bleigefäfse ab, die Eisenblechabfälle enthalten. Unter der Mitwirkung von Wasserdampf sollen beide Säuren vollständig durch Bildung von Eisenvitriol nutzbar gemacht werden können.

Silber.

Becquerel d. ä. (3) giebt einen Auszug aus Seinen Arbeiten über die electrochemische Zugutemachung von Silber-, Blei- und Kupfererzen (4). Er wird hierzu durch zwei Artikel des Courier de San-Francisco veranlafst, welche im October 1868 und am 14. Januar 1869 erschienen. Der letztere enthält nämlich einen Bericht von Holf und Pioche aus Californien, welcher angiebt, dafs dort in das in feines Mehl verwandelte Erz (nach Zusatz nicht genannter Substanzen) amalgamirte Kupferplatten eingesenkt werden, welche mit den Polen einer galvanischen Batterie verbunden sind. Durch continuirliche Bewegung der teigartigen Erzmasse wird bewirkt, dafs sich 80 bis 87 pC. des vorhandenen Silbers an der den negativen Pol

(1) Monit. scientif. XI, 123. — (2) Monit. scientif. XI, 343. — (3) Compt. rend. LXVIII, 482; Dingl. pol. J. CXCII, 417; Instit. 1869, 65. — (4) Jahresber. f. 1854, 774.

bildenden Platte abscheiden. Becquerel hält diefs Verfahren, obwohl die Beschreibung eine sehr unvollständige ist, für eine Verbesserung des Seinigen, reservirt sich aber ein eingehenderes Urtheil bis zum Bekanntwerden der in Aussicht gestellten näheren Angaben.

Silber.

J. Ney (1) findet, dafs sich das Silber aus Versilberungsbädern, welche Doppelcyanüre enthalten, entgegen den Angaben verschiedener Handbücher als Chlorsilber wieder gewinnen läfst, wenn man nach der Verdünnung mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser Salzsäure zusetzt.

Antimon.

Auf dem Bleiwerk Enthoven in der Nähe von London wird rohes Antimonmetall (2) so sortirt, dafs beim Einschmelzen ein Product von mittlerem Eisengehalt entsteht. Dieses erhält man unter Kochsalzzusatz (in Portionen von 70 bis 80 Pfund) eine bis anderthalb Stunden in Flufs, um die fremden Metalle in Chloride zu verwandeln und entweder als solche zu verflüchtigen oder zu verschlacken. Dann wird das Metall in halbkugelförmige eiserne Formen gegossen, von der Schlacke befreit und in Chargen von 60 bis 70 Pfd. mit 1 bis 2 Pfd. amerikanischer Potasche und 10 Pfd. Schlacke von einem früheren Schmelzen unter Umrühren mit einer eisernen Stange geschmolzen. Das vorhandene Schwefelarsen wird hierbei zersetzt, Kohlensäure ausgetrieben, arsenigsaures und Schwefel-Natrium gebildet, welches sich mit dem Einfach-Schwefeleisen und dem Halb-Schwefelkupfer verbindet. Auch tritt Arsen in das Schwefeleisen ein und bildet eine dem Arsenkies ähnliche Verbindung. Der Grad, bis zu welchem die Reinigung vorgeschritten ist, wird nach dem Ansehen der Schlacke beurtheilt. Erscheint diese glänzend und von tief schwarzer Farbe, so wird das Metall in Formen gegossen und

(1) Arch. Pharm. CLXXXVIII, 12. — (2) Chem. News XVIII, 183; Dingl. pol. J. CXCI, 225.

Antimon. bis zum Erstarren mit Schlacken bedeckt gehalten unter Vermeidung jeder Erschütterung, damit die Güsse die im Handel beliebte sternförmige Oberfläche erlangen. Ein Arbeiter kann binnen 12 Stunden 15 bis 17 Centner rohen Regulus reinigen.

In den Antimonhütten zu Septèmes und Bouc werden Tiegel mit 44 Pfund rohem Regulus und 12 bis 16 Pfund eines Gemenges von schwefels. und kohlens. Natron mit etwas Kochsalz und reinem abgeröstetem Grauspiefsglanzerz beschickt. Je 20 solcher Tiegel werden auf dem Heerde eines Flammofens zu mäfsiger Rothgluth erhitzt und 6 Stunden in dieser Temperatur erhalten, wobei 4 bis 5 Centner Steinkohlen verbraucht werden. Das raffinirte Antimon wird in metallene Formen zu Zainen von 20 bis 24 Pfund Gewicht vergossen.

Blei. R. Fresenius giebt als Beleg zu Seiner Methode der Untersuchung von Weichblei, über welche bereits (S. 906) referirt wurde, eine Reihe von Analysen, um zu zeigen, in welcher Menge die fremden Metalle in den in neuerer Zeit producirten Weichbleien vorkommen.

	a	b	c	d	e	f
Blei	99,9406	99,9874	99,98597	99,96104	99,98329	99,99474
Silber	0,0044	—	0,00040	0,00385	0,00275	—
Kupfer	0,0501	0,0051	0,00057	0,00190	0,00268	0,00243
Wismuth	0,0020	—	0,01041	0,00553	—	—
Cadmium	—	—	—	—	0,00083	—
Antimon	0,0021	0,0045	0,00133	0,02639	0,00924	0,00118
Arsen	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Eisen	0,0008	0,0020	0,00124	0,00129	0,00121	0,00090
Nickel	—	} 0,0010	} Spur	—	—	0,00075
Kobalt	—			—	—	—
Zink	—	—	0,00008	Spur	—	—
Mangan	—	Spur	Spur	—	—	—
	100,0000	100,0000	100,00000	100,00000	100,00000	100,00000

a. Stammt von der Eschweiler Gesellschaft für Bergbau- und Hüttenbetrieb in Stolberg bei Aachen, doppelt raffinirt 1867;

b. von Herbst und Comp. in Call, Eifel, 1867;
c. von der Real Compania Asturiana de minas Renteria, refinado superior 1868;
d. von Fadé und Comp. in Braubach, 1869;
e. von Pirath und Jung in Commern, Selectblei 1869;
f. von dem Mechernicher-Bergwerks-Actienverein 1869.

Simonnet und Suquet (1) schlagen vor, silberhaltige Bleierze auf nassem Wege zu Gute zu machen, um die mit Schmelzprocessen verbundenen Verluste zu vermeiden. Sie wollen das feine Erzpulver auf einen Siebboden bringen, der sich in einer Holzkufe befindet, und dasselbe zunächst mit auf das fünf- bis achtfache verdünnter Salpetersäure behandeln. Letzterer werden einige zehntausendstel Kochsalz zugefügt. Durch den Siebboden wird Luft geprefst, welche nicht allein die darüber befindliche Masse aufrühren, sondern auch durch ihren Sauerstoff oxydiren soll. Ist diefs geschehen, so wird nach einiger Ruhe der Schwefel von der Oberfläche abgeschöpft und durch systematische Auslaugung salpeters. Blei und Eisen in Lösung gebracht. Das gebildete Chlorsilber wird darauf in unterschwefligs. Natron gelöst. Zur Entfernung des Eisens aus der Bleilösung kocht man dieselbe mit kohlens. Kalk; das gefällte Eisenoxyd ist als Ocker zu verwenden. Das salpeters. Blei wird durch Kochen mit Soda, unter Zusatz von wenig Ammoniak, welches das Krystallinischwerden des Niederschlages verhindern soll, in Bleiweifs übergeführt.

P. Bergholz (2) beschreibt die Entsilberung des Werkbleies mittelst Zink, wie sie auf dem Hüttenwerke von Herbst und Comp. in Call ausgeführt wird. Zu ungefähr 225 Centner schmelzendem Blei werden 180 Pfund Zink in Platten zugegeben und beide Metalle durch anhaltendes Umrühren innig gemischt. Dann deckt man

(1) Monit. scientif. XI, 125. — (2) Aus Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preufs. Staate XVI, 268 in Dingl. pol. J. CXCIII, 226.

Blei. das Feuer ab und läſst den Schmelzkessel so weit abkühlen, daſs sich eine drei Linien dicke Kruste der Zinksilberlegirung auf dem Bleibade bilden kann. Diese wird mit einem Schaumlöffel abgehoben und das Abnehmen so lange fortgesetzt, bis die Bildung von Bleikrystallen beginnt. Durch Saigerung wird nun aus der Legirung, die sich dabei stark oxydirt, eine Quantität Blei abgeschieden, welche wieder in den Kessel gelangt. Die zurückbleibenden Oxyde werden in Salzsäure gelöst, die Lösung bis zur Entfernung allen Wassers eingedampft und mit frischer Zinklegirung versetzt. Das metallische Zink derselben reducirt das vorhandene Chlorblei, es bildet sich metallisches Blei und dieses nimmt das Silber auf. Das erhaltene Reichblei mit 1,5 bis 2 pC. Silbergehalt wird dem Abtreibeproceſs unterworfen.

Man behandelt das einmal entsilberte Werkblei nach Zusatz des Saigerbleis noch zweimal mit Zink, zuerst mit 62, dann mit 35 Pfund; im Ganzen werden also auf 100 Blei nahezu $1^1/_4$ Zink verbraucht. In dem Blei bleiben nur 0,0004 bis 5 pC. Silber zurück, dasselbe hat aber 0,6 pC. Zink aufgenommen. Zur Entfernung des letzteren werden auf 225 Centner Blei 3 Centner schwefels. Bleioxyd und 1 Centner Kochsalz zugegeben. Bei dunkler Rothgluth bildet sich nach Verlauf von 4 bis 5 Stunden eine Schlacke von leichtflüssigem Zinkoxychlorid und Glaubersalz und in 24 Stunden wird das Blei vollkommen zinkfrei. Aus demselben ist jetzt nur noch durch Polen und oxydirendes Schmelzen das Antimon als antimons. Bleioxyd abzuscheiden.

Ein auf diese Weise raffinirtes Blei enthielt:

Eisen	0,0019
Kupfer	0,0004
Wismuth	0,0023
Antimon	0,0008
Thallium	0,0003
Silber	0,0005
Blei	99,9938
	100,0000.

Der Thalliumgehalt rührt jedenfalls von dem bei der Entzinkung angewendeten schwefels. Bleioxyd (Bleikammerschlamm) her.

Blei.

Die chlorhaltigen Schlacken, welche bei der Behandlung der Oxyde mit Salzsäure und bei der Entzinkung fallen, sollen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt werden. Durch das vorhandene schwefels. Natron soll hierbei Bleisulfat regenerirt und das Silber aus der erhaltenen Lösung durch Kupfer, dieses durch Eisen gefällt werden. Die Zinklösung kann nach Entfernung des Eisens zur Herstellung von Zinkoxyd durch Fällung mit Aetzkalk dienen.

Kupfer.

F. Kupelwieser (1) bespricht die Gründe, welche bis jetzt verhindert haben, den Bessemerprocefs bei der Reinigung anderer Metalle, als des Eisens, einzuführen. Er theilt dabei zur Empfehlung desselben vom kais. russischen Bergingenieur Jossa herrührende Angaben über Versuche mit, welche auf der Hütte zu Wotkinks am Ural 1868 angestellt wurden. Von einem Kupferstein, der 31,54 Cu, 39,41 Fe, 25,29 S, 1,26 Ca und 0,95 Schlacke enthielt, wurden Chargen von 1310 Pfund in eine kleine Frischbirne nach englischem System gebracht. Der Verlauf des Processes war bei einer Windmenge und Pressung, wie sie für die Verarbeitung von Eisen angewendet wird, ein ziemlich lebhafter und rascher. Es wurde ein concentrirter Kupferstein mit 78,90 Cu, 0,94 Fe, 16,63 S, 1,04 Ca und 2,44 Schlacke erhalten. Es hat also der Eisengehalt so sehr abgenommen, dafs nach geschehener Röstung unmittelbar die Verarbeitung auf reines Schwarzkupfer erfolgen kann. So lange noch hinreichend Schwefel vorhanden ist bleibt jedoch der gröfste Theil des Kupfergehalts vor Oxydation geschützt. Von drei Schlackenproben, die während

(1) Aus Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1868, Nr. 50 in Dingl. pol. J. CXCI, 38.

Kupfer. des Lufteinpressens genommen wurden, enthielt die erste 2,13 CuO auf 55,26 FeO, die zweite 8,46 CuO auf 57,24 FeO und die dritte 8,53 CuO auf 58,55 FeO.

Kupelwieser berechnet, dafs aus der angegebenen Beschickung 433 Pfund Concentrationsstein und 1100 Pfund Schlacken (mit 71 Pfund Kupfer) erhalten werden. Letztere enthalten 306 Pfund Kieselerde und es erscheint daher ein Zuschlag nothwendig, der verhindert, dafs die Ausfütterungsmasse der Retorte zu stark angegriffen wird. Die Oxydation verlangt 386 Pfund Sauerstoff, welchem 20219 Cubikfufs Luft entsprechen, oder 1500 Cubikfufs für 100 Pfund Kupferstein.

Durch Anwendung des Bessemerprocesses läfst sich also für das Kupferhüttenwesen der Vortheil erreichen, dafs man mit Umgehung einer Röstung und einer Schmelzung den Kupferrohstein unmittelbar in hoch concentrirten Kupferstein überführen kann. Doch mufs durch länger fortgesetzte Versuche entschieden werden, wie weit die Concentration am Zweckmäfsigsten zu treiben ist in Hinsicht auf die Bildung möglichst kupferarmer Schlacken.

Zink. O. Jungkann (1) wurde durch die Schwierigkeiten, welche die immer gröfser werdende Armuth der oberschlesischen Erze der gegenwärtigen Methode der Zinkgewinnung entgegenstellt, veranlafst, Versuche über eine Extraction auf nassem Wege zu machen. Das Haupterz ist kohlens. Zinkoxyd, gemengt mit Eisenoxyd, Sand und Thon; in ärmeren Sorten kommen auch Beimengungen von Kalk und Magnesia bis zu 7 pC. vor. Eine grofse Menge des Erzes wird durch Schlämmen als feiner Schliech erhalten, der für die übliche Methode der Verhüttung unbrauchbar, sich gerade für die Extraction auf nassem Wege

(1) Aus Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preufs. Staate XV, 4 in J. pr. Chem. CVI, 132; Dingl. pol. J. CXCII, 260; Chem. News XIX, 250; Bull. soc. chim. [2] XII, 424; Chem. Centr. 1870, 254.

eignen würde. Die Verwendung von Ammoniak oder Zink. Salmiak als Lösungsmittel zeigte sich durchaus unwirthschaftlich, da der Thon bedeutende Mengen von Ammoniak verschluckt, wodurch ein erheblicher Verlust bedingt wird. Von Salzsäure wären zu grofsen Mengen nothwendig; der Preis derselben ist zu hoch und ferner läfst sich aus der Lösung der Chlormetalle kein hinreichend eisenfreies Zinkoxyd erhalten, welches als Zinkweifs Handelswaare werden könnte. Aussicht auf praktische Anwendung gewährte eine Versuchsreihe, welche mit Chlorcalciumlösung angestellt wurde. Diese gründet sich auf die Umwandlung von $ZnOCO_2 + CaCl$ in $ZnCl + CaOCO_2$ und $ZnCl + CaOHO$ in $ZnOHO + CaCl$. Proben mit Schliech von 4 bis 10 pC. Zinkgehalt und mit Stückengalmei von 20 bis 27 pC. ergaben, dafs die Ausziehung am Vortheilhaftesten bei starker Concentration und Ueberschufs der Chlorcalciumlösung in einer der Siedehitze nahen Temperatur geschieht. Doch liegt ein Nachtheil in der Schwierigkeit, die Chlorcalciumlauge völlig aus den Rückständen wieder zu gewinnen. Bei den jetzigen Preisen des Chlorcalciums (an dessen Stelle vielleicht der in grofsen Mengen gewonnene Tachhydrit treten kann) sollen aber trotzdem ärmere Erze unter 10 pC. Zinkgehalt vortheilhafter durch Extraction und nachmalige Reduction im Ofen zu Gute zu machen sein, als durch directe Verhüttung.

W. H. Chandler (1) beschreibt ein billiges Verfahren zur Reinigung eisenhaltigen Zinks. Von letzterem entstehen grofse Mengen bei der Verzinkung von Eisengegenständen besonders dadurch, dafs das Metall der Schmelzkessel in den dem Feuer zunächst liegenden Stellen rasch zerfressen und aufgelöst wird. Da die Legirung schwerer als reines Zink ist, so sammelt sie sich am Boden und wird mit durchlöcherten Löffeln ausgeschöpft.

(1) Chem. News XX, 175; Dingl. pol. J. CXCIV, 238; Bull. soc. chim. [2] XIII, 86.

Zink. Zwei durch Umschmelzen gröfserer Mengen erhaltene Proben enthielten :

Zink	94,27	94,15
Eisen	5,46	5,00
Blei	0,27	0,56
Zinn	Spur	0,29
	100,00	100,00.

Erhitzt man nun diese Legirung in Eisenkesseln bis nahe an den Siedepunkt des Zinks und kühlt dann den Boden der Kessel langsam ab, so scheidet sich eine eisenreichere Legirung ab, welche durch Ausschöpfen entfernt werden kann. Durch eine Wiederholung der Operation wird das Zink von dem Eisengehalt bis auf $^1/_{10}$ pC. befreit. Der eisenreichere Theil wird durch dieselbe Behandlung in zerbrechlichen hexagonalen Prismen, welche Regenbogenfarben zeigen und aus 9,5 pC. Eisen und 90,5 pC. Zink bestehen, erhalten. Durch nochmalige Schmelzung könnte der Eisengehalt auf 12,5 pC. gesteigert werden. Doch ist die erforderliche Temperatur zu hoch, um eine praktische Ausführung zu gestatten; deshalb wird diese Legirung der Destillation unterworfen. Die angegebene Trennungsweise ist auch zur Scheidung von Zink und Blei angewendet worden und könnte sicherlich auch zur Reinigung des mit Zink entsilberten Bleis dienen.

A. C. Oudemans jun. (1) fand in einer Zinkeisenlegirung 4,6 pC. Eisen. Dieselbe hatte sich bei wochenlangem Schmelzen von Zink in eisernen Gefäfsen auf dem Boden derselben abgesetzt, zeigte einen relativ hohen Schmelzpunkt, war auf dem Bruch sehr glänzend, weifser und zackiger als Zink und löste sich in verdünnten Säuren mit stürmischer Heftigkeit.

(1) J. pr. Chem. CVI, 56; Dingl. pol. J. CXCI, 501; Chem. News XIX, 214; Monit. scientif. XI, 731; Zeitschr. Chem. 1870, 253.

A. Matthiessen und S. Prus Szczepanowski (1) Eisen. haben Ihre Versuche zur Darstellung reinen Eisens (2) fortgesetzt. Dieselben befreiten käuflichen Eisenvitriol von Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Essigsäure angesäuerte warme Lösung, krystallisirten denselben zweimal um und trockneten im Luftbade. Eben so wurde käufliches schwefels. Natron durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, dann im Wasserbade geschmolzen und das sich ausscheidende wasserfreie Salz gesammelt und getrocknet. Ungefähr gleiche Gewichte beider Salze wurden nach und nach in einen rothglühenden Platintiegel von mehr als $^1/_2$ Liter Inhalt, welcher in einen Thontiegel eingesetzt war, gebracht und im Schmelzen erhalten, bis die Entwickelung von schwefliger Säure aufhörte. Nach dem Erkalten wurde mit destillirtem Wasser ausgekocht und durch Decantation gewaschen. Das entstandene krystallinische Oxyd ist völlig rein, wenn keine Chlormetalle vorhanden waren, die eine Verunreinigung mit Platin veranlassen. Dasselbe wurde nun in einem Platintiegel mit trockenem, durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure hergestelltem und durch eine Lösung von Silbernitrat in starker Salpetersäure und von essigs. Blei in Natronlauge gewaschenem Wasserstoffgas reducirt. Der erhaltene Eisenschwamm wurde mit Hülfe eines Prägewerks im Stahlmörser auf weniger als $^1/_4$ seines Volumens comprimirt, und in Kalktiegeln, welche durch Pressung aus gebranntem, durch Löschen und abermaliges Brennen in feines Pulver verwandeltem Kalk erhalten waren, zum Schmelzen gebracht. Diefs geschah durch zwei Flammen von reinem Knallgas, von welchen die eine die Aufsenseite des Tiegels, die andere das Innere desselben erhitzte. Hierbei gingen 25 bis 50 pC. des Eisens durch Oxydation

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, 82; Chem. News XX, 101; Dingl. pol. J. CXCIV, 128. — (2) Jahresber. f. 1868, 257.

verloren. Nach dem Abkühlen in reinem Wasserstoff zeigte sich der Regulus frei von Phosphor, Silicium und Calcium, enthielt aber eine geringe Spur Schwefel.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

J. Lowthian Bell (1) veröffentlicht einen sehr ausführlichen Vortrag über die Chemie des Hochofens. Er bestreitet zunächst die Richtigkeit der von Scheerer, Tunner und Ebelmen gemachten Annahme verschiedener Zonen im Ofen, weil eine solche das gleichmäfsige Niedergehen aller Erzstücke verlangt. Diefs wird aber durch die Reibung an den Wänden und die verschiedene Form und Gröfse der Stücke verhindert und widerspricht auch praktischen Erfahrungen. Eben so wenig kann die Temperatur abhängig sein von einer bestimmten Zone im Ofen, da sie mit den verschiedenen chemischen Processen welchseln mufs, welche bald hier bald dort vorgehen, je nachdem der Strom von heifsen Gasen gröfseren oder geringeren Widerstand findet. Er führt dann aus, dafs nach Seinen Versuchen die für die Reduction des Eisenoxyds nothwendige Temperatur bisher zu hoch angenommen wurde. Eisenstein von Cleveland in Hanfkorngröfse verwandelte schon gegen 300° Kohlenoxyd fast vollständig in Kohlensäure und verlor in 15 Minuten 39 pC. seines Sauerstoffs. In Hochofengasen begann die Reduction verschiedener Eisensteine bei der Schmelztemperatur des Wismuths, rascher bei der des Bleis oder Zinks; Versuche nach Tunner's und Ebelmen's Methode mit Erzen in durchlöcherten Büchsen ergaben aber weit schwächere Reduction bei denselben Temperaturen.

Bell leugnet ferner, dafs Wasserstoff, Ammoniak oder Cyan in erheblicher Weise bei der Reduction thätig sind. Er sucht dann die Temperatur, bei welcher Eisen Kohle aus Kohlenoxyd abscheidet, und findet auch diese niedriger,

(1) Chem. soc. J. [2] VII, 203; Monit. scientif. XI, 1013; Chem. News XIX, 232, 243; Notiz in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 287.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

wie frühere Beobachter, nämlich zwischen den Schmelzpunkten von Blei und Zink liegend (also etwa 360° betragend). Seiner Annahme nach vereinigt sich das Eisen schon bei seiner Reduction mit Kohlenstoff, und die Umwandlung des letzteren in Graphit soll nur von der Temperatur abhängen, bei welcher die Schmelzung und Abkühlung erfolgt.

Da die Zusammensetzung der Gase, welche aus verschiedenen Höhen eines Ofens aufgesammelt werden, grofsen Schwankungen unterworfen ist, so glaubt Bell, dafs sich nur aus den der Gicht entströmenden Gasen ein sicherer Schlufs auf die chemischen Vorgänge im Ofen machen lasse. Wenn der in den Erzen oder Zuschlägen enthaltene Kalk seine Kohlensäure erst dann abgiebt (wie durch Versuche sehr wahrscheinlich gemacht wird), wenn die Temperatur zur Umwandlung derselben in Kohlenoxyd ausreicht, so mufs alle in den Gichtgasen vorhandene Kohlensäure nach dem Obigen von der Desoxydation der Erze herrühren. Er berechnet nun für eine gegebene Möllerung die Menge und relativen Verhältnisse der entweichenden Gase und findet diese in der That in naher Uebereinstimmung mit den durch Versuche erhaltenen Daten.

Bell erwägt ferner die Ursachen der Brennmaterialersparnifs bei Anwendung erhitzter Gebläseluft. Er kommt zu dem Schlufs, dafs diese nicht in einer Hervorbringung relativ höherer Temperatur liegen, sondern darin, dafs das zur Winderhitzung dienende Brennmaterial vollständig verbrennt und seine ganze Verbrennungswärme auf den Wind überträgt, während als Endproduct der Verbrennung im Ofen nur Kohlenoxyd, nicht Kohlensäure gebildet und so der Wärmeeffect derselben Kohlenmenge auf weniger wie $^1/_3$ reducirt wird. Auch führen die Gichtgase aus mit warmem Wind betriebenen Oefen weniger Wärme fort, als die aus mit kalter Gebläseluft gespeisten; wohl deshalb, weil die spec. Wärme mit steigender Temperatur rasch zunimmt und ferner eine vergröfserte Erzcharge

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

vermehrte Wärmeabsorption bedingt. Schliefslich empfiehlt Bell als Consequenz des Vorhergehenden und in Uebereinstimmung mit vielfachen Erfahrungen, die Höhe der Oefen gröfser zu machen, als es jetzt üblich ist.

Um dem Einwand zu begegnen, dafs die Abscheidung von Kohle aus Gichtgasen bei der Temperatur des schmelzenden Zinks durch die Zerlegung von Kohlenwasserstoffen veranlafst werden könne, hat Derselbe (1) mit Wasserstoff reducirten Eisenstein in einem Strom von reinem Kohlenoxydgas erhitzt. 12,9598 Grm. desoxydirtes Erz nahmen in $4^1/_4$ Stunden bei Zinkschmelzhitze (noch unter Rothgluth) 0,1882 Grm. Kohlenstoff auf und es wurden 0,641 Grm. Kohlensäure gebildet. Bei einem gleichen Versuch enthielt das Erz nach 9 Stunden 24 pC. Kohlenstoff, während bei Weifsgluth keine Abscheidung des letzteren stattfand.

Auf eine Reihe von C. Schinz (2) erhobener Einwände antwortet Bell (3), ohne jedoch ersteren zufrieden zu stellen (4).

Ponsard (5) glaubt den Hochofen durch einen Flammofen ersetzen zu können, in welchem die Reduction getrennt von der Wärmeerzeugung vor sich geht. Sein Ofen enthält eine Reihe 1 Meter hoher Tiegel, welche bis über das Ofengewölbe hinauf reichen. Dieselben werden continuirlich mit einer Mischung von Erz, Kohle und Flufsspath beschickt; Eisen und Schlacke gelangen durch eine Oeffnung im Tiegelboden auf die Ofensohle und werden nach genügender Ansammlung abgestochen. Der Kohlenverbrauch soll nur $^1/_3$ des in Hochöfen erforderlichen betragen. Ferner soll man nach Belieben kohlenstoffärmeres oder reicheres

(1) Rep. Br. Assoc., 1869, Transact. 62. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 111; Chem. News XX, 205. — (3) Chem. News XX, 233; Dingl. pol. J. CXCIV, 479. — (4) Dingl. pol. J. CXCIV, 485. — (5) Compt. rend. LXIX, 177; Instit. 1869, 227; Bull. soc. chim. [2] XIII, 86; Chem. News XX, 69.

Eisen erzeugen und bei Gasfeuerung jedes Brennmaterial benutzen können.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

C. Schinz (1) macht auf den sich in diesen Angaben zeigenden Mangel an Sachkenntnifs aufmerksam.

v. Carnap (2) bespricht die Bedingungen zur Bildung des Spiegeleisens, besonders bei manganhaltiger Möllerung.

J. P. Budd (3) verringert den Siliciumgehalt des Roheisens dadurch von 1 pC. auf 0,002 bis 0,003 pC., dafs Er dasselbe in mit Hämatitpulver ausgestrichene Formen giefst. Hierbei wird das Feinen im Raffinirfeuer umgangen und das Eisen in hohem Grad zum Puddeln geeignet gemacht. Setzt man dem Hämatit $^{2}/_{5}$ seines Gewichts Natronsalpeter zu, so bildet sich eine Kieselsäure, Phosphor und Schwefel enthaltende Schlacke und das Metall giebt beim Puddeln ein gröfseres Ausbringen, als nach dem ersten Verfahren, mufs aber mit $^{1}/_{3}$ Graueisen versetzt werden.

S. Jordan (4) bespricht die Bedeutung der Herstellung eigener Roheisensorten für besondere Zwecke, wie des siliciumhaltigen Eisens für die Fabrikation von Bessemerstahl und des Manganeisens für die von Puddelstahl und Stabeisen. Er hebt die Wichtigkeit des Mangans für die Gewinnung schwefelfreier Producte hervor und giebt die von de Vathaire ausgeführten Analysen verschiedener Proben, welche in der von Ihm angelegten Hütte zu Saint-Louis bei Marseille mit Coaks erblasen wurden :

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 304. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 354 aus Wieck's illust. Gewerbezeitung 1869, Nr. 38. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 335 aus Engineer 1869, 224; Chem. Centr. 1870, 238; Bull. soc. chim. [2] XIII, 87. — (4) Compt. rend. LXIX, 539; Dingl. pol. J. CXCV, 250.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

	Gesammt-kohlenstoff	Graphit	Silicium	Mangan	Schwefel
Halbirtes Roheisen für die Gießerei	2,972	1,581	1,001	0,545	0,200
Graues, stark siliciumhaltig zum Bessemern	3,636	8,426	4,893	0,836	0,015
Graues f. Heerdfrischerei	4,445	3,245	1,700	2,872	0,025
Weißes Spiegeleisen	5,206	0,527	0,402	7,270	0,005.

A. A. und S. D. Hayes (1) führen die veränderten Eigenschaften, welche unter gewöhnlichen Umständen erzeugtes Roheisen zuweilen zeigt, auf einen Chrom- und Titangehalt der verwandten Erze zurück. Vor allem fällt eine Verringerung der mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoffmenge auf, ohne daſs der Eintritt anderer Bestandtheile nachgewiesen werden könnte. In einigen Proben der verhütteten Eisensteine (Magneteisen, Hämatit und Brauneisenstein) wurden 1 bis 1,5 pC. Chromoxyd gefunden und in einzelnen Fällen ging Chrom in das daraus erzeugte Eisen über.

J. H. H. Corbin (2) analysirte Chromeisenstein (a) aus der Nähe von Baltimore und daraus erblasenes Roheisen (b), sowie Stahl (c) und (d), der aus letzterem dargestellt wird :

	a
Kieselsäure	2,12
Chromoxyd	40,79
Thonerde	4,20
Eisenoxydul	44,48
Manganoxydul	Spur
Kalk	2,32
Magnesia	5,21
Phosphorsäure	Spur
	99,12

	b	c	d
Eisen	70,18	95,92	95,27
Chrom	26,25	1,66	2,22
Aluminium	0,26	2,38	1,69
Calcium	2,16	0,44	
Magnesium	0,58	0,12	
Silicium	Spur	0,12	
Kohlenstoff	1,69	0,98	
Phosphor		Spur	
Schwefel		Spur	
	101,12	101,62.	

(1) Chem. News XIX, 163; Dingl. pol. J. CXCIII, 170. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 346; Chem. Centr. 1870, 35.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Das Roheisen ist sehr hart, spröde und silberweifs und besteht aus durcheinander gewachsenen Kerystallnadeln. Sein spec. Gew. ist 7,25; es wird sehr schwer von Säuren angegriffen und wurde deshalb durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali gelöst. Auffallend ist sein geringer Kohlenstoffgehalt.

Der Stahl nimmt bei dem gewöhnlichen Härtungsverfahren krystallinische Structur an und wird brüchig, bei Dunkelrothgluth jedoch feinkörnig und aufserordentlich biegsam. Sein spec. Gewicht ist 7,8, nach dem Härten 7,79, sein Bruch weifs und muschelig und Salzsäure löst ihn leicht unter Entwickelung von Kohlenwasserstoff. Er weicht von gewöhnlichem Stahl dadurch ab, dafs Erhitzen zur Weifsgluth ihn nicht verbrennt.

M. Darmstadt (1) hat ein aus Fray in Nord-Amerika stammendes Eisen untersucht, welches unter dem Namen Ferromanganese in Bessemer-Stahlwerken als Ersatz für deutsches Spiegeleisen angewendet wird. Er fand :

Eisen	73,474	Aluminium	Spur	Phosphor	0,109
Mangan	21,064	Titan	0,011	Schwefel	Spur
Kobalt	0,007	Calcium	0,175	Silicium	0,059
Zink	0,062	Magnesium	0,035	Kohlenstoff	4,805
Kupfer	0,072	Arsen	0,001	In der Schlacke	
Blei	0,011	Antimon } Zinn }	0,030	Sauerst. d. Basen	0,010
				„ d. Kieselerde	0,025
					99,950.

Deligny (2) schlägt vor, das pulverige, von der Röstung der Schwefelkiese herrührende Eisenoxyd mit Kohlenklein und Theer zu mischen und durch Ueberführung in Briquettes oder durch Verkittung beim Verkohlen für die Verwendung im Hochofen geeignet zu machen. Wird dem Eisenoxyd Chlormangan beigemengt, so läfst sich manganhaltiges Eisen daraus darstellen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 114; Dingl. pol. J. CXCVI, 582; Chem. News XX, 167. — (2) Monit. scient. XI, 124.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Crofsley (1) will Hochofenschlacken dadurch verwerthen, dafs Er dieselben mit Salzsäure aufschliefst, die Thonerde durch Eindampfen unlöslich macht, dann mit Wasser auszieht und aus dem Rückstande mit Hülfe von Schwefelsäure Thonerdelösung und reine Kieselsäure gewinnt.

J. Lürmann (2) erinnert daran, dafs Er schon 1862 die Zersetzung von Schlacken mit Salzsäure und Fällung der gelösten Thonerde durch Stücken von kohlens. Kalk angegeben hat, auf welche die Trennung von Kieselsäure und Thonerde mit Hülfe von Schwefelsäure folgen soll. Doch ist diese Verarbeitung nur vortheilhaft, wenn die Schlacke 20 bis 25 pC. Thonerde enthält.

C. Schinz (3) führt aus, weshalb die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden der directen Darstellung von Eisen oder Stahl aus den Erzen nicht den Anforderungen der Oekonomie entsprechen.

Ellershausen (4) hat ein Verfahren zur Umwandlung von Roheisen in Schmiedeeisen durch Zumischung von Eisenerz zu ersterem angegeben. Das direct aus dem Hochofen kommende Eisen fliefst in Gufseisenkasten, welche auf einem rotirenden, mit solcher Geschwindigkeit bewegten Eisentisch stehen, dafs in dieselben jeweils eine Eisenschicht von nur $^1/_8$ Zoll Höhe gelangt. Gleichzeitig mit dem Eisen fällt gepulvertes Magneteisenerz in die Kasten, auf 100 Th. des ersteren etwa 30 Th. Nach und nach bilden sich Kuchen aus den einzelnen Schichten von Eisen und Erz, die nach Erlangung genügender Gröfse nur noch im Flammofen zum Weifsglühen erhitzt, gezängt und in der Luppenquetsche von den gebildeten Schlacken befreit zu werden brauchen, um dann als Walzeisen verarbeitet

(1) Chem. News XX, 54; Dingl. pol. J. CXCIII, 518. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 251. — (3) Dingl. pol. J. CXCIII, 222. — (4) Chem. News XIX, 230; Dingl. pol. J. CXCII, 105; Monit. scientif. XII, 56.

zu werden. In Pennsylvanien sollen bereits mehrere Hütten mit entschiedenem Erfolg nach dieser Methode arbeiten.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

B. H. Paul (1) bezweifelt die Richtigkeit der bisherigen Annahme, dafs ein noch nicht 0,3 pC. betragender Gehalt von Phosphor in Schmiedeeisen oder Stahl Kaltbrüchigkeit veranlasse oder überhaupt von schädlichem Einflufs sei. In verschiedenen Sorten Stahleisen von ausgezeichneter Festigkeit und Dehnbarkeit fand Derselbe 0,144 bis 0,311 pC. betragende Phosphormengen, in Gufsstahl bester Art 0,24 pC. Eisen sowohl wie Stahl waren nach Heaton's Methode dargestellt.

W. M. Williams (2) bemerkt hierzu, dafs Phosphor zwar die Härte und Sprödigkeit und in so fern auch die Festigkeit des Eisens vermehre, dagegen die Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen, welche am Allernothwendigsten sei, erheblich vermindere.

L. Gruner (3) giebt eine ausführliche Beschreibung und Besprechung des Heaton'schen (4) Verfahrens der Eisen- und Stahlbereitung, und hebt besonders die Wichtigkeit desselben für die Verarbeitung unreinen Roheisens zu Schienen und Stabeisen hervor.

F. Kohn (5) beurtheilt dasselbe jedoch weniger günstig, da die Ausgaben für den erforderlichen Salpeter zu grofs sind und das Product hinter dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen zurücksteht.

W. Fairbairn (6) fügt Seiner Arbeit über die mechanischen Eigenschaften des Stahls eine Beschreibung von Heaton's Apparat nach dem Practical Mechanics Journal bei und verbindet damit eine Reihe von Notizen,

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 81; Chem. News XIX, 58; Zeitschr. Chem. 1869, 246; J. pr. Chem. CVI, 440. — (2) Chem. News XIX, 95; Dingl. pol. J. CXCII, 423. — (3) Ann. min. [6] XVI, 199. — (4) Jahresber. f. 1868, 913. — (5) Dingl. pol. J. CXCI, 144 aus Engineering 1868, 546; Dingl. pol. J. CXCI, 459 aus Engineering 1869, 78. — (6) Rep. Br. Assoc. 1869, 96.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

welche Er auf den Werken von Heaton und Bessemer sammelte.

H. Bessemer (1) prefst jetzt geschmolzenen Natronsalpeter mit Hülfe von Luft oder Wasserdampf in flüssiges Roheisen hinein. Er (2) modificirt ferner Apparat und Verfahren für Seine ältere Methode (3).

Aufserdem läfst Derselbe (4) neue Hochdrucköfen patentiren, welche mit heifsem Wind betrieben werden und zur Schmelzung von Puddeleisen und Stahl, z. B. alten Schienen und Stahlabfällen, dienen.

Th. Rowan (5) giebt eine Beschreibung der Flamme des älteren Bessemer-Apparates und ihres Spectrums und berichtet dann über erfolgreiche Versuche Seines Bruders, mit Hülfe von Combinationen gefärbter Gläser den Punkt der vollständigen Entkohlung von Eisen zu erkennen. Dunkelgelbes Glas zwischen zwei Platten von ultramarinblau gefärbtem eingeschlossen läfst die Farbe der Flamme Anfangs roth, dann purpurroth, weifs, hellroth, endlich dunkler und eine Minute vor Beendigung der Operation matt roth, wie im Beginn erscheinen und ermöglicht so das verlangte Resultat.

A. v. Lichtenfels (6) fand, dafs die grünen Liniengruppen des Bessemerspectrums dem Mangan angehören.

Leguen (7) hat nach Seinem früher beschriebenen Verfahren (8) Bessemerstahl mit einem Wolframgehalt von 0,558 pC. hergestellt. Das Wolfram wurde im Cupolofen

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 216 aus Engineering 1868, 425; vgl. Jahresber. f. 1868, 914. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 108 aus Engineering 1868, 473. — (3) Jahresber. f. 1856, 785. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 376 aus Engineer, Juli 1869, 19. — (5) Chem. News XIX, 170; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 194; vgl. Jahresber. f. 1868, 128; f. 1867, 105; f. 1863, 112. — (6) Dingl. pol. J. CXCI, 213 aus Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1869, Nr. 2. — (7) Compt. rend. LXVIII, 592; Instit. 1869, 73; Monit. scientif. XI, 334; Dingl. pol. J. CXCII, 217. — (8) Jahresber. f. 1867, 895.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

mit weifsem Eisen legirt (zu 9,1 pC.) und dieses dann in der Birne befindlichem entkohltem Eisen zugesetzt. Das Product ist direct zur Herstellung von Eisenbahnschienen benutzt worden und diese haben sich, besonders wenn durch Härten das grobe, glänzend weifse Korn in ein feines, graues, sammtartiges verwandelt war, im hohen Grade bewährt. Leguen glaubt, dafs die Erzeugungskosten (welche etwa 1½ Fr. für 1 Meter Schienen gröfser sind, wie gewöhnlich) durch die Vorzüge des Wolframstahls aufgewogen werden.

C. W. Siemens (1) beschreibt neue Arten der Gufsstahlfabrikation mittelst Regenerativ-Gasöfen, welche sowohl directe Erzeugung aus den Erzen, wie aus Roheisen, Stahl- und Stabeisenabfällen gestatten. Die Erze, so wie der als Zuschlag dienende Kalk werden in Gasöfen geröstet, dann in Trichtern, welche über den Schmelzöfen liegen, durch Kohlenoxyd reducirt und gelangen darauf direct in letztere. Die Trichter dienen bei der Verarbeitung von fertigem Eisen zum Vorwärmen und zum Beginnen des Entkohlens.

J. Gruner (2) giebt eine kurze Uebersicht der neueren Verfahrungsweisen zur Darstellung von Gufseisen, Schmiedeeisen und Stahl nach Martin (3), Siemens (4), Chenot (5), Sievier, Ponsard (siehe oben), Ellershausen (siehe oben) und Boëtius (auf Anwendung eines Gasgenerators beruhend, welcher nach dem Princip der Appolt'schen (6) Coaksöfen construirt ist), nebst Abbildungen der bezüglichen Apparate.

Wedding (7) bringt, um Verwirrung durch die vielfachen Namen, welche für die verschiedenen Stahlsorten auftauchen, zu verhindern, einen Entwurf zu einer all-

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 213 aus Armengaud, Génie industriel, Mai 1869, 255. — (2) Ann. min. [6] XVI, 281. — (3) Jahresber. f. 1865, 764. — (4) Jahresber. f. 1868, 915. — (5) Jahresber. f. 1866, 887. — (6) Jahresber. f. 1858, 662. — (7) Dingl. pol. J. CXCIV, 449 aus Berg- und hüttenmännische Zeitung 1869, Nr. 44.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

gemeinen Nomenclatur des Stahls. Er unterscheidet I Rohstahl und II Feinstahl (raffinirten Stahl). I zerfällt nach der Erzeugungsmethode in 1) Rennstahl (durch directe Reduction der Erze gewonnen); 2) Frischstahl (durch Entkohlung flüssigen Roheisens entstanden); 3) Flufsstahl (durch Zusammenschmelzen von Roheisen — Flofs- und Schmiedeeisen erzeugt); 4) Erzstahl (durch Schmelzen von Roheisen mit Eisenerz hergestellt); 5) Kohlungsstahl (durch Kohlung von Schmiedeeisen, mit Ausnahme der durch Roheisen erfolgenden, erhalten). Durch Schweifsarbeit entsteht die 1) Abtheilung des Feinstahls, der Gerbstahl, durch Umschmelzen die 2), der Gufsstahl. Die bekannteren Darstellungsmethoden werden nach diesem System classificirt und in Unterabtheilungen nach den ihnen eigenthümlichen Apparaten, Flammöfen, Tiegel, Retorten u. s. w. gebracht.

Herrenschmidt (1) benutzt zum Härten (Ablöschen) des Stahls eine Mischung von 16 Liter Wasser, 1000 Grm. Salzsäure, 19 Grm. Salpetersäure (von 36°), 21 Grm. schwefels. Zink und 100 Grm. Tripel, welche 24 Stunden lang über 100 Grm. Gufseisenstücken gestanden hat.

Truol und Brogniaux (2) löthen gewöhnlichen Stahl, Gufsstahl und Eisen ohne Ueberschreitung der Kirschrothgluth mit Hülfe eines aus geglühtem Borax, Alaun, Salmiak und Stahlfeilspänen bestehenden Pulvers.

G. E. Lichtenberger (3) untersuchte ein unter dem Namen Antimonoïd in den Handel gebrachtes Schweifspulver für Eisen, und fand in demselben 4 Th. Eisendrehspäne, 3 Th. Borax, 2 Th. bors. Eisenoxyd und 1 Th. Wasser. Er gab ferner eine Vorschrift zu dessen Darstellung.

(1) Monit. scientif. XI, 251. — (2) Monit. scientif. XI, 252. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 235 aus Deutsche Industriezeit. 1869, 407; Chem. News XX, 312.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

B. Kosmann (1) veröffentlichte eine Arbeit über Krystalle, welche sich in der Puddelschlacke des Stahlwerkes Hombourg-haut bei St. Avold fast täglich bilden. Durch sorgfältige Untersuchung der isolirten, dem Eisen-Olivin gleichenden Krystalle ermittelte Derselbe, dafs in ihnen 0,29 pC. metallisches Eisen, 1,43 FeS, 3,31 Fe_4P, 5,99 Fe_3O_4 mit Spuren Mn_3O_4, 3,39 (3 MnO, PO_5) + 2 (3 CaO, PO_5) und 80,20 2 RO, SiO_2., letzteres aus 24,04 SiO_2, 47,50 FeO, 7,35 MnO, 0,82 CaO und 1,49 MgO bestehend enthalten sind. Mangan, Kalkerde und Magnesia stammen theils aus dem verwendeten Shafhäutl'schen Pulver, theils aus einem Zusatz von dolomitischem Muschelkalk; das Magneteisen liefs sich in Dünnschliffen an seinen schwarzen undurchsichtigen, meist dendritischen Krystallen als Einmengung erkennen.

Kosmann folgert aus Seinen Analysen, dafs die Reinigung des Eisens beim Frischen nicht allein durch Oxydation, sondern auch durch Bildung von Schwefel- und Phosphoreisen geschieht, welche, specifisch leichter als metallisches Eisen, sich als eine Art von Stein der Schlacke beimischen. — Von Wichtigkeit ist, dafs das Monosilicat nicht die so leicht zu verschlackende Base, das Eisenoxyduloxyd, in sich aufgenommen hat, sondern dafs beide neben einander auskrystallisirt sind. Es bestätigt diefs den hüttenmännischen Grundsatz, dafs, wenn einer gewissen Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung des gebildeten Silicates entspricht, dasselbe trotz eines vorhandenen Ueberschusses an Basen keine Veränderung, aufser durch die Verdrängung einer Base durch eine andere, mehr erfährt.

Senft (2) giebt die Analyse einer krystallisirten Schweifsofenschlacke, welche sich auf der Hütte Neuschott-

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 186; Chem. News XX, 72. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 831.

land bei Steele a. d. Ruhr im Fuchs beim Kaltlegen des Ofens gebildet hat. Dieselbe besteht aus 30,7 SiO_2, 0,7 Al_2O_3, 5,9 FeO, 60,2 Fe_2O_3, 0,6 MnO, 0,3 CaO, einer Spur Mg, 1,1 PO_5 und 0,2 S.

Aluminium.

Gauduin (1) will Aluminium dadurch darstellen, dafs Er das Fluoraluminium einer bei Rothgluth schmelzenden Mischung von gleichen Theilen Kryolith und Kochsalz durch den galvanischen Strom reducirt.

Cadmiumlegirung.

E. Hofer-Grosjean (2) empfiehlt für den Stereotypdruck eine Legirung von 50 Th. Blei, 36 Th. Zinn und 225 Th. Cadmium, welche leichter schmelzbar und härter ist, als die jetzt gebräuchlichen Wismuthlegirungen.

Bronzen.

M. Nevole (3) analysirte ein Schmelzungsproduct aus Pompeji. Dasselbe enthält 55,04 Cu, 29,56 Fe, 10,67 Zn, 3,53 Sb, 1,12 Pb und 0,08 Si. Sein spec. Gewicht bei 13° ist 6,66, die Farbe prächtig goldgelb.

A. Vogel (4) fand in einem falschen Sechskreuzerstück von 2,066 spec. Gewicht, dessen Gepräge sehr scharf war, 93,1 Cu, 6,7 Sn und Spuren von Zink.

G. E. Lichtenberger (5) ermittelte die Zusammensetzung verschiedener Klingeln von heller, der des Neusilbers ähnlicher Farbe, und hohem, hellem und angenehmem Ton.

I gröfsere Hausglocke; II kleinere Klingel; III Schelle zu Schlittengeschirren; IV gewöhnliche gelbe Klingel :

	I	II	III	IV
Kupfer	83,22	83,09	84,50	79,90
Zinn	16,76	16,80	15,42	20,03
	99,98	99,89	99,92	99,93

(1) Monit. scientif. XI, 62. — (2) Chem. News XX, 32. — (3) J. pr. Chem. CVI, 312; Chem. News XIX, 286. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 371. — (5) Dingl. pol. J. CXCIII, 88 aus Deutsche Industriezeit. 1869, Nr. 24; Chem. Centr. 1870, 532; Chem. News XX, 96.

Bronzen.

A. Riche (1) hat Seine Untersuchungen über Legirungen (2) fortgesetzt. Er weist zunächst mit Hülfe einer aus 80 Cu und 20 Sn bestehenden Bronze nach, dafs deren Dichtigkeit durch Ablöschen (Härten) vermehrt, durch Ausglühen (Anlassen) aber wieder vermindert wird. Die Wirkungen dieser Operationen sind also den beim Stahl beobachteten geradezu entgegengesetzt. Während ferner die Dichtigkeit des Stahls durch den Stofs eines Prägewerks nicht verändert wird, wächst die der Bronze beträchtlich, besonders wenn mit der Einwirkung des Stofses wiederholte Härtung verbunden wird. Diefs erklärt, weshalb ein häufiges Anlassen der stählernen Münzstempel möglich ist und weshalb gehärtete Bronze unter dem Hammer reifst. Oft dem Härten und Anlassen ausgesetztes Kupfer wechselt dagegen seine Dichtigkeit nicht mehr; dieselbe fällt von 8,921 auf 8,781 und damit werden auch die übrigen Eigenschaften unveränderlich. Trotzdem macht seine Weichheit dasselbe zur Ausmünzung geeignet; siebenmaliges Passiren des Prägewerks mit eben so häufigem Anlassen genügen zur Vollendung einer Medaille von 50 bis 68 Millimeter Durchmesser, während die Operationen bei Bronze aus 97 Cu, 3 Sn zehnmal, aus 96,5 Cu, 3,5 Sn zwölfmal, aus 96 Cu, 4 Sn dreizehn- bis vierzehnmal und aus 95 Cu, 5 Sn mindestens sechszehnmal wiederholt werden müssen. Zink macht die Legirungen etwas weicher; 14 Operationen genügten für 95 Cu, 4 Sn, 1 Zn; 16 bis 18 für 94 Cu, 2 Sn, 2 Zn.

Riche (3) bespricht ferner das Mifslingen der bisherigen Versuche, aus der Bronze der Türken und Chinesen Tam-Tams und Cymbeln herzustellen. Er findet

(1) Compt. rend. LXIX, 343; Instit. 1869, 241; Monit. scientif. XI, 824; Dingl. pol. J. CXCIV, 126. — (2) Jahresber. f. 1868, 269. — (3) Compt. rend. LXIX, 985; Instit. 1869, 354; Monit. scientif. XI, 1143; Bull. soc. chim. [2] XIII, 87; Dingl. pol. J. CXCV, 75; Chem. News XX, 249.

Bronzen. die Ursache hiervon in der Zunahme der Dichtigkeit, welche sich beim Hämmern von Bronze in der Kälte zeigt. Die Orientalen arbeiten nachgewiesenermafsen bei hoher Temperatur, offenbar, damit die durch die Wärme hervorgebrachte Ausdehnung der eintretenden Verdichtung das Gleichgewicht halte. In der That zeigten Versuche, welche in der Pariser Münze mit Bronzen von 18,5 bis 21,5 pC. Zinngehalt ausgeführt wurden, die Richtigkeit dieser Ansicht. Das Metall ist in der Kälte spröde wie Glas, bessert sich aber zwischen 300 und 350° und läfst sich bei Rothgluth wie Eisen oder Aluminiumbronze bearbeiten. Es ist leicht, Platten von 1 Millimeter Dicke herzustellen, welche grofse Klangfähigkeit besitzen. Auch das Walzen und Zerschneiden gelingt gut in der Glühhitze. Das Korn der Legirung ist dabei fein und gleichmäfsig wie das des Stahls. Die Dichtigkeitsänderungen beim Verarbeiten in der Wärme sind kaum merkbar, Bronze mit 21,5 Zinn zeigte gegossen das spec. Gewicht 8,938, ausgehämmert 8,929; mit 18,5 Zinn : gegossen 8,882, gehämmert 8,938; mit 20 Zinn : gegossen zwischen 8,912 und 8,924, gehämmert 8,920.

Veranlassung zu diesen Arbeiten gab besonders ein Reisebericht P. Champion's, der in China die Fabrikation der Gongs selbst kennen lernte. G. Bergeron (1) reproducirt Dessen Beschreibung der üblichen Manipulationen und die derselben beigegebene Analyse. Nach dieser enthält die ächte chinesische Gongbronze 82 Cu, 17 Sn, 1 Fe und eine Spur Nickel.

G. Magnus (2) berichtet über Versuche zur Erlangung einer schönen Patina auf Bronzen in grofsen Städten. In letzteren, besonders solchen, in denen Kohlen als Brenn-

(1) Monit. scientif. XI, 1125 aus Industries anciennes et modernes de l'empire chinois par St. Julien et P. Champion. Paris, Lacroix 1869. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 480; J. pr. Chem. CVII, 496; Dingl. pol. J. CXCII, 477; Monit. scientif. XI, 736; Phil. Mag. [4] XXXVII, 401.

Bronzen.

material dienen, erhalten auf öffentlichen Plätzen aufgestellte Bronzemonumente ein dunkles, schmutziges, dem Gufseisen ähnliches Ansehen. Schon früher (1) wurde nachgewiesen, dafs die Zusammensetzung der Legirung hierauf ohne Einflufs ist. Durch zufällige Beobachtungen veranlafste Versuche ergaben nun, dafs eine Behandlung der Oberfläche mit Fett im Stande ist, dem erwähnten Uebelstande zu begegnen. Die Bronzen werden jeden Monat einmal, nach vorausgegangener Reinigung mit Wasser, mit Knochenöl oder Olivenöl überstrichen und sogleich mittelst wollener Lappen wieder abgerieben. Dadurch nehmen dieselben eine sehr schöne dunkelgrüne Patina an, während eben so lange (fünf Jahre) am gleichen Ort aufgestellte ohne diese Behandlung stumpf und schwarz werden. Wahrscheinlich wirkt das Oel nur dadurch, dafs es das Anhaften von Feuchtigkeit und Staub verhindert, welche Gase und Dämpfe absorbiren, und wird voraussichtlich auch die Bildung der weifsen, kreideartigen Stellen in den Wasserläufen der Monumente verhüten.

Ph. Neumann (2) empfiehlt zur Herstellung einer dauerhaften schwarzen Patina auf Zink, besonders für dessen Verwendung an Stelle der schwarz gebrannten Messinggegenstände, eine Behandlung mit salpeters. Manganoxydul. Die energisch reducirende Wirkung des Zinks schliefst die Anwendung der auf Messing gebrauchten Mittel (salpeters. Kupfer) aus und die bisher vorgeschlagenen Ueberzüge von in feinvertheiltem lockerem Zustande ausgeschiedenen Metallen entbehren des erforderlichen Zusammenhanges. Trägt man aber eine durch Neutralisiren von Salpetersäure mit kohlens. Manganoxydul erhaltene Lösung auf Zinkgegenstände auf und erhitzt auf etwa 250°, so bildet sich eine fest anhaftende, tief schwarze Schicht von

(1) Jahresber. f. 1864, 755. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 479; N. Rep. Pharm. XVIII, 414; Chem. News XX, 58.

Mangansuperoxyd, welche allen Anforderungen genügt. Die Technik ist hierbei dieselbe wie beim Schwarzbrennen des Messings. Am Geeignetsten erwies sich die Anwendung einer Lösung von 54 Grm. der durch Eindampfen im Vacuum erhaltenen Krystalle ($MnO, NO_5, 6HO$, berechnet 24,74, gefunden 24,52 pC. MnO) in 1 Liter Wasser, oder von 1,125 spec. Gewicht bei 17°,5 und eine sieben- bis achtmalige Wiederholung des Auftragens, Abbrennens und Bürstens.

Zaliwski (1) bronzirt Gegenstände aus Gufs- oder Schmiedeeisen durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel, welcher mit Kienrufs versetzt ist. Die Oberfläche derselben widersteht nach dem Abtropfen der Einwirkung verdünnter Säuren, nimmt eine hübsche Politur an und hat das Aussehen oxydirter Bronze.

Metallüberzüge.

Thompson (2) überzieht Eisen- und Stahlgegenstände, welche galvanisch vergoldet, versilbert, verplatinirt oder verkupfert werden sollen, zuerst in einer Mischung zweier Lösungen, von welchen die eine 10 Th. Ferrocyankalium und 40 Th. Wasser, die andere 3 Th. Kalihydrat und 6 Th. Wasser enthält, mit einer dünnen Eisenschicht. Als positiver Pol dient eine Eisenplatte von gleicher Oberfläche mit der des zu behandelnden Körpers, die Temperatur der Mischung wird auf 45° erhalten und die Stromstärke mufs so regulirt werden, dafs nur schwache Gasentwickelung stattfindet. Die Operation erfordert im Mittel drei Stunden Zeit.

R. Böttger (3) versilbert Gufseisen direct mit Zuhülfenahme zweier oder dreier mäfsig starker Elemente in einer Lösung von 1 Loth Höllenstein, 2 Loth Cyankalium und 1 Loth Kochsalz in 64 Loth Wasser. Die Salze müssen

(1) Compt. rend. LXIX, 930; Chem. Centr. 1870, 352; Chem. News XX, 225. — (2) Monit. scientif. XI, 63. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 250 aus pol. Notizblatt 1869, Nr. 1; Chem. Centr. 1869, 816; Chem. News XIX, 274; Bull. soc. chim. [2] XII, 163; Monit. scientif. XI, 496.

Metallüberzüge.

getrennt gelöst, das Gufseisen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht schwach angeätzt werden.

Kuhnheim (1) verkupfert Gufseisen nach Weil's (2) Verfahren. Die Gegenstände werden, mit einem Zinkdraht in Windungen von etwa 6 Zoll Entfernung umwickelt, in eine Lösung von 800 Grm. caustischer Soda, 1500 Grm. Seignettesalz und 350 Grm. schwefels. Kupfer in 10 Liter Wasser gebracht. Zur Erzeugung eines Bronzeüberzugs braucht man nur den Gehalt der Lösung an Kupfer um das Zwei- bis Dreifache zu vermehren.

Maistrasse-Dupré (3) verzinnt Gegenstände von galvanisirtem (mit Zinküberzug versehenem) Eisen mit Hülfe einer Batterie, welche aus Zink- und Kupferplatten von 1,2 Meter Länge und 0,7 Meter Breite in einem Bleitrog mit hölzernen Scheidewänden besteht, und als Flüssigkeit für die ersteren Schwefelsäure von 1,06 spec. Gewicht, für die letzteren eine Lösung von gleichen Theilen Bleizucker und Kochsalz enthält. Diese soll acht Tage lang constante Wirksamkeit zeigen und dabei nur zwei Franken Kosten verursachen. Das niedergeschlagene Zinn wird zum Schmelzen gebracht und hierdurch eine dauerhafte und gute Verzinnung auch bei solchen Gegenständen erzielt, welche nicht auf die gewöhnliche Weise verzinnt werden können.

In Folge der Untersuchungen von J. Jeannel, welcher fand, dafs in Bordeaux häufig Legirungen von Zinn und Blei, welche 25 bis 50 pC. des letzteren Metalles enthalten, zum Verzinnen der Küchengeräthe benutzt werden, verlangt Gobley (4) die gesetzliche Feststellung, dafs nur Legirungen von Zinn mit 1 bis 2 pC. anderer Metalle zum Verzinnen angewandt werden dürfen. Er wünscht

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 349 aus Schweiz. pol. Zeitschr. 1868, 114. — (2) Jahresber. f. 1864, 758. — (3) Chem. News XX, 227 aus Les Mondes, October 1869. — (4) J. pharm. [4] IX, 232.

Metallüberzüge. ferner, dafs die in Frankreich auf Vauquelin's Veranlassung gegebene Verordnung, nach welcher Zinngefäfse mit einem 16 bis 18 pC. betragenden Bleigehalt im Verkehr zulässig sind, wegen der leichten Angreifbarkeit dieser Legirung durch Bier, Cider und Wein dahin abgeändert werde, dafs nur ein Bleigehalt von 5 bis 6 pC. gestattet sei. Verschiedene untersuchte Haus- und Küchenutensilien enthielten 22, 29, 42 und selbst 79 pC. Blei, ja es ergab sich, dafs Geräthe ausschliefslich aus Blei und 20 bis 30 pC. Antimon bestehen. Die Prüfung sollte rationeller Weise nicht mit der hydrostatischen Wage, sondern durch chemische Analyse geschehen.

Feuquières hat nach einem Bericht von Bouilhet (1) auf galvanischem Wege Niederschläge von reinem Eisen hergestellt, deren spec. Gewicht 7,474 bis 7,689 ist. Diese lassen sich in der Kälte hämmern, aber nur in beschränktem Mafse, da sie härter sind als gewöhnliches Eisen. Sie cementiren sich leicht, sind passiv, wie in rauchende Salpetersäure getauchtes Eisen und bewahren den ihnen ertheilten Magnetismus in hohem Grade.

Metalloïde, Säuren, Alkalien, Salze. Sauerstoff. O. Kellner (2) theilt mit, dafs es J. Philipps in Köln gelungen ist, eine Flüssigkeit zusammenzusetzen, welche in einer eigens dazu construirten Lampe unter Zuführung von Sauerstoff verbrannt ein schönes, gleichmäfsiges und aufserordentlich intensives Licht erzeugt. Philipps (3) selbst beschreibt die Darstellung von Kalk-,

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 480 aus Bull. de la soc. d'encouragement 1868, 278; vgl. Jahresber. f. 1868, 920. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 420 aus Journ. f. Gasbeleuchtung, Januar 1869, 22; Arch. Pharm. CLXXXVIII, 193. — (3) Arch. Pharm. CLXXXVII, 7.

Magnesia- und Chlormagnesiumcylindern und ihr Verhalten in der Knallgasflamme.

Wasserstoff.

E. Vial (1) macht auf die vielfachen Vortheile aufmerksam, welche die Verwendung eines möglichst wasserstoffreichen Gases zu Zwecken der Heizung und Beleuchtung darbietet, und schlägt deshalb vor, die Darstellung des Gases aus Steinkohlen in zwei getrennte Operationen zu theilen : 1) Erzeugung von Dämpfen bei niederer Destillationstemperatur; 2) Zerlegung dieser durch Ueberhitzung, also Production entkohlten Wasserstoffgases.

C. Schinz (2) bezweifelt, daſs diese Methode Aussicht auf Erfolg hat, da die bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, des Ammoniaks, Schwefelwasserstoffs u. s. w. eintretende Vergröſserung des erhaltenen Gasvolumens durch die nöthige Verdoppelung des Brennstoffaufwandes vertheuert wird. Er empfiehlt dagegen den Gebrauch des sogenannten Wassergases (eines Gemisches aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoffgas), indem Er sich sowohl auf eigene Versuche, als auf die von Verver (3) stützt. Dasselbe soll um die Hälfte billiger sein, als Wasserstoff, und doch ganz dasselbe leisten, wie dieser. Die Bedenken, welche wegen der Giftigkeit des Kohlenoxydgases erhoben worden sind, werden von Ihm als unbegründet dargestellt. Zur Controle, nöthigenfalls zum Ersatz, der Analysen solcher Gasmischungen giebt Schinz einen Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts der Gase an, der, dem Bunsen'schen (4) nachgebildet, das Arbeiten mit einem groſsen, über Kochsalzlösung befindlichen Volumen ermöglicht.

Derselbe (5) hat später einen Wassergasapparat construirt, welcher in der Zeiteinheit über 100mal mehr Gas

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 382 aus Armengaud's Génie industriel, Januar 1869, 12. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 388. — (3) Jahresber. f. 1858, 663. — (4) Jahresber. f. 1857, 12. — (5) Dingl. pol. J. CXCIII, 47.

liefert, als ein gleich grofser Kohlengasapparat. Die Berechnung zeigt, dafs die Kosten der Beleuchtung mit Steinkohlengas doppelt so grofs sind, wie die mit der von stets gleicher Zusammensetzung erhaltbaren Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, wenn über den Brennern der letzteren geeignete Platinnetze angebracht werden.

Wasser. G. Tissandier (1) bespricht die Methoden der Prüfung und Reinigung des Wassers für industrielle Zwecke. Er verwirft die Titrirung mit Seifenlösung als unzuverlässig bei gypshaltigem Wasser und stellt aufser diesem noch zwei Klassen, kalkhaltiges und corrosives, auf. Letzteres, salpeters. Magnesia oder Chlormagnesium enthaltend, wird daran erkannt, dafs ein Auszug des Trockenrückstandes mit 40 procentigem Alkohol nach dem Abdampfen beim Glühen entweder rothe Dämpfe von salpetriger Säure oder weifse saure von Salzsäure giebt. Zusatz von Aetzkalk macht corrosives Wasser unschädlich, da unter Fällung von Magnesia Kalksalze entstehen, welche durch Wasserdampf nicht zerlegt werden.

E. Monier (2) will kalkhaltiges Wasser, z. B. das der Seine, durch Zusatz von Oxalsäure so weit gereinigt haben, dafs es fast dem Regenwasser gleichkommt.

E. Willigk (3) fand im Grubenwasser eines böhmischen Kohlenwerks, welches Steigrohr, Ventile und Wände damit gespeister Dampfkessel stark angriff in 1000 Th. 0,0470 $KOSO_3$, 0,1376 $NaOSO_3$, 0,6680 $CaOSO_3$, 0,4041 $MgOSO_3$, 0,3745 $Fe_2O_3, 3SO_3$, 0,1057 $Al_2O_3, 3SO_3$, 0,0555 $ZnOSO_3$, 0,0251 SiO_2, 0,0264 organische Substanz (als Verlust), Spuren von Mangan und Chlor. Durch Filtriren über Coakscinder wurde der Salzgehalt nicht im Mindesten verändert. Durch Stehen über körnigem Kalk wurde erst nach drei Tagen die saure Reaction aufgehoben und Fäl-

(1) Monit. scientif. XI, 313. — (2) Compt. rend. LXIX, 835; Instit. 1869, 321; Monit. scientif. XI, 1055; Chem. News XX, 201. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 212; Chem. News XIX, 287.

Wasser.

lung von Eisenoxydhydrat veranlafst; Kreide bewirkte diefs schon in 30 Minuten. Am Vortheilhaftesten zeigte sich die Anwendung von Witherit zur Verbesserung desselben. Nach dem Filtriren des Wassers durch eine 110 Fufs hohe Säule von kleinen Stückchen Witherit waren keine Eisensalze mehr nachzuweisen; der Gesammtgehalt an Schwefelsäure wurde von 1,0955 auf 0,7754 vermindert. Die Verbindungen dieser Säure mit den Metalloxyden wurden zerlegt, während die der Alkalien und alkalischen Erden unverändert blieben. Es läfst sich also mit Hülfe von Witherit eine ausreichende Reinigung des sauren Grubenwassers ohne erhebliche Kosten bewerkstelligen.

H. Reinsch (1) will gefunden haben, dafs fein gemahlener Witherit Gypslösungen zersetzt, und empfiehlt denselben deshalb (da der gebildete kohlens. Kalk sich durch Kochen abscheiden läfst), als Mittel zum Weichmachen gypshaltigen Brunnenwassers.

E. Weifs (2) in Basel liefert zur Verhütung der Kesselsteinbildung unter dem Namen Lithoreactif eine Masse, welche 80 pC. Natronlauge von 34° Bé., 15 pC. Kalkmilch (1 Th. gebrannter Kalk auf 3 Th. Wasser) und 5 pC. Melasse oder Syrup enthält. Dieselbe soll besonders dadurch vortheilhaft wirken, dafs sie die aus dem Condensationswasser herrührenden Fette vollständig verseift, einen Theil der Kalksalze (unter Bildung von Zuckerkalk ?) löst und den Rest sofort als amorphen Niederschlag fällt. Alter Kesselstein wird zerstört und zur Verhinderung der Abscheidung von neuem soll für das härteste Wasser auf 1800 Liter nur 1 Kil. erforderlich sein.

M. Triepcke (3) beobachtete, dafs ein Wasser mit

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 283; Chem. Centr. 1870, 68. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 233 aus Deutsche Industriezeitung 1869, 406; Dingl. pol. J. CXCIV, 249; Chem. News XX, 312. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 82 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 37; Chem. News XX, 249.

Wasser. 0,00068 pC. Kalksalzen durch den Fettgehalt des Condensationswassers in kurzer Zeit das Undichtwerden damit gespeister Dampfkessel veranlafste. Als nun durch Einleiten abgehender Dämpfe dasselbe vorgewärmt und hierdurch der Kalkgehalt auf 0,00032 pC. herabgebracht wurde, genügte 18stündiger Gebrauch, um die Kessel zu ruiniren. Nach Zusatz von 1 Pfund krystallisirter Soda auf 10000 Pfund Wasser und Filtriren durch ein Holzkohlenfilter blieben die Kessel dicht, gröfsere Sodamengen machten aber die Nietungen undicht, und Triepcke schliefst deshalb, dafs der Sodazusatz weniger nach den fettigen Verunreinigungen, wie nach den festen Bestandtheilen des Speisewassers bemessen werden mufs.

W. Mrazek (1) erhielt aus einem mit Grubenwasser gespeisten Dampfkessel in Pribram einen weifsen Kesselstein von mikrokrystallinischer Structur, welcher der Analyse nach aus 47,41 pC. SO_3, 33,60 CaO, 12,26 MgO, 5,67 HO, 0,50 Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_3O_4, 0,14 PbO, CuO und Spuren von SrO, NaO, SiO_2 und PO_5 bestand. Da keine Kohlensäure und nur so viel Schwefelsäure vorhanden, als die Kalkerde zur Neutralisirung bedarf, so ist anzunehmen, dafs die Magnesia nur an Wasser gebunden ist. Auch das spec. Gewicht 2,81 bei 16° spricht dafür, dafs ein inniges Gemenge von Anhydrit und Brucit vorliegt. Die Anhydritbildung erklärt sich aus der 145° betragenden Temperatur des Kesselinhalts. Das Wasser enthielt bei dem niedrigsten Stande im Kessel noch 8,26 $CaOSO_3$ und 0,87 $MgOSO_3$ in 10000 Th. Der Kesselschlamm betrug 0,94 pC. der Wassermasse und ergab nach dem Trocknen bei 100° 22,36 CaO, 1,67 MgO, 11,68 Al_2O_3 mit Fe_2O_3, Mn_3O_4, PbO und MoO_3, Spuren Zn und Cu, 18,45 SiO_2, 12,83 CO_2, 8,37 SO_3, 0,13 S in Form von Schwefelmetallen, 24,51 Wasser, Holzsplitter und Abgang. Auch hier bleibt für die Magnesia keine Säure übrig, da der Kalk sowohl

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 141; Chem. News XX, 286.

die Schwefelsäure wie die Kohlensäure in Anspruch nimmt. Wasser.
Da das Magnesiahydrat in Wasser schwerer löslich ist, als schwefels. Kalk, so kommen auf 100 Th. Kalkerde im Wasser 8,5, im Schlamm 28,5 und im Stein 36,5 Th. Magnesia. Mrazek nimmt an, daſs die Magnesia ursprünglich an Schwefelsäure gebunden war, aber durch das Uebermaſs überhitzten Wassers aus dieser Verbindung abgeschieden wurde, während ihre Säure sich durch den im Schlamm suspendirten kohlens. Kalk sättigte.

E. Reichardt (1) lieſs einen Kesselstein analysiren, welcher aus einem jährlich mit einem Gemisch von Fett und Pech angestrichenen Kessel herrührte. Die Analyse ergab in 100 : 2,10 Wasser, 8,87 Thon und Sand, 8,25 Oel und Pech, 1,80 $CaOSO_3$, 1,20 Fe_2O_3, 0,22 FeO, 68,52 $CaOCO_2$, 9,60 $MgOCO_2$.

D. Cunze (2) fand in dem Feuerrohr eines mit Braunkohlen geheizten Kessels starke Krusten von gelber Farbe, die sich in Folge einer Undichtheit dort abgesetzt hatten. Dieselben enthielten Thonerde- und Eisenoxyd-Ammoniakalaun neben etwas Eisenvitriol.

Ammoniak.
F. Braby (3) beschreibt ein Verfahren, aus Gaswasser, welches gewöhnlich in 80 Th. 1 Th. Ammoniak enthält und deshalb häufig den Transport von kleinen und entlegenen Gaswerken nach den Fabriken von Ammoniaksalzen nicht lohnt, auf einfache Weise eine reine 25procentige Lösung herzustellen. Dasselbe verspricht also nicht nur erheblichen Gewinnst, sondern auch vermehrte Production und ist Ihm in Gemeinschaft mit Baggs patentirt worden. Das auf 40 bis 95° erwärmte Gaswasser wird in einem schmiedeisernen Kessel unter fortwährendem Um-

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 310; Chem. News XX, 191. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 255 aus Z. d. V. f. Rübenz.-Indust. im Z. V. 1868, 672. — (3) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 63; Chem. News XX, 182, 194; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 128; Dingl. pol.J. CXCVI, 373; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 326; Chem. Centr. 1870, 229.

Ammoniak. rühren mit gelöschtem Kalk versetzt. Durch auf dem Boden des Kessels liegende durchlöcherte Röhren wird ein kräftiger Luftstrom hineingeprefst und von den Schaufeln eines Rührers vertheilt; die vielfache Berührung veranlafst, dafs die Flüssigkeit leicht ihr Ammoniak an die Luft abgiebt. Letztere geht in einen mit Kalkmilch gefüllten Reiniger über, wird dann durch eine Kühlschlange abgekühlt und gelangt entweder in eine Reihe geschlossener Gefäfse, welche zu einem Drittel mit reinem kaltem Wasser gefüllt, oder in solche, die mit Eisstücken beschickt sind. In denselben erfolgt die Absorption des Ammoniaks, dessen letzter Rest an eine Eisenchloridlösung abgegeben wird, bevor die Luft ins Freie tritt. Das Gaswasser braucht darauf nur durch Sand filtrirt zu werden, um hinreichende Reinheit für seine Ableitung zu erlangen.

Schwefel. E. und P. Thomas (1) bewirken die Trennung des Schwefels von beigemengter Bergart durch Aussaigern mit Hülfe von Wasserdampf, welcher auf 130° erwärmt ist. In einen grofsen, mit Holzmantel umgebenen Eisenblechcylinder werden mit Schwefelerz beladene Wagen geschoben, der Cylinder geschlossen und durch Wasserdampf die in ihm enthaltene Luft ausgetrieben. Durch weiteres Dampfeinleiten wird bald der Schmelzpunkt des Schwefels erreicht und nach 1 bis 1½ Stunden ist das Erz fast schwefelfrei. Nun läfst man allen über die atmosphärische Spannung vorhandenen Dampf in einen zweiten Cylinder treten, um aus diesem die Luft zu vertreiben, entleert den ersten und beschickt ihn alsbald von Neuem, so dafs in 24 Stunden zehn Saigerungen ausgeführt werden können.

E. Pelouze (2) schlägt vor, die grofse Löslichkeit des Schwefels in erhitztem Steinkohlentheeröl (3) zum

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 36 aus A. Payen, Précis de chimie industrielle, fünfte Aufl., Paris 1867. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1179; Monit. scientif. XI, 1147; Bull. soc. chim. [2] XII, 450; Chem. News XIX, 262; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 283. — (3) Jahresber. f. 1869, 195.

Schwefel.

Ausziehen desselben aus armen Erzen oder der gebrauchten Reinigungsmasse der Gasfabriken zu benutzen. Besonders sind die schweren Oele dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, da sie viel billiger sind und nicht bis nahe an ihren Siedepunkt erhitzt zu werden brauchen. Schwefel, der aus 40 pC. enthaltender Reinigungsmasse mit auf 130° erhitztem Theeröl ausgezogen war, bildete wegen beigemengten Theers schwarze Krystalle, liefs sich aber durch Destillation vollständig reinigen. Das in den Rückständen bleibende Theeröl wird mit Hülfe von Wasserdampf wiedergewonnen.

Gerstenhöfer's (1) Röstofen, welcher zuerst 1863 bei Freiberg versuchsweise angewendet wurde, hat in kurzer Zeit eine weite Verbreitung gefunden. Er erlangt eine grofse Bedeutung für die Metallurgie dadurch, dafs er die Verwendung fast aller schwefelhaltigen Erze und Hüttenproducte zur Schwefelsäurefabrikation ermöglicht. Wir verweisen deshalb auf die ausführliche Beschreibung des Ofens zu Eckardthütte im Mansfeldschen, mit welchem 1867 8069 Centner Schwefelsäure durch Röstung von Kupferstein gewonnen sind.

Schweflige Säure.

Coignet (2) schlägt vor, Gelatine aus Knochen mit Hülfe von schwefliger Säure, welche den phosphors. Kalk löst, darzustellen.

A. Bobierre (3) bemerkt hierzu, Er habe schon 1865 der Pariser Academie eine Notiz übergeben, in welcher sowohl diese Verwendung der schwefligen Säure, wie auch die Aufschliefsung natürlicher Phosphate für Agrikulturzwecke mit Hülfe derselben beschrieben sei. Phosphorite und Apatit müfsten jedoch, wegen des geringen Gehaltes

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 385 aus Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen i. d. preufs. Staate XIV, Lief. 1. — (2) Monit. scientif. XI, 448. — (3) Compt. rend. LXIX, 205; Instit. 1869, 217; Monit. scientif. XI, 785; Bull. soc. chim. [2] XIII, 91.

Schweflige Säure.

wässeriger schwefliger Säure, mit unter Druck gesättigten Lösungen behandelt werden.

B. W. Gerland (1) fand, dafs 218,38 Grm. schwefliger Säure in 1000 CC. Wasser enthalten 194,68 Grm. frisch gefällten dreibasisch-phosphors. Kalk (101,79 Grm. CaO, 82,89 Grm. PO_5) und 141,82 Grm. SO_2 in 1000 CC. Wasser aus Knochenasche 47,42 Grm. PO_5, 59,69 Grm. CaO und 2,79 Grm. MgO lösten. Man könnte hiernach annehmen, dafs Verbindungen von 3 $CaOPO_5$ mit 6 SO_2 entstanden seien. Beim Kochen dieser Lösungen fällt ein weifses krystallinisches Pulver nieder, welchem die Formel 3 CaO, PO_5, SO_2, 2 HO zukommt. Dasselbe wurde durch Trocknen bei 130° nicht verändert, eben so wenig durch feuchte Luft oder kaltes Wasser, doch fand durch anhaltendes Kochen bei Luftabschlufs theilweise Zersetzung statt. Im Boden trat rasch Oxydation ein; Mischungen mit kalkfreiem Thon zeigten nach drei Monaten keine Spur von schwefliger Säure mehr. Es entstand Gyps und zweibasisch-phosphors. Kalk, welcher leicht löslich war und in hohem Grade als Dünger wirkte. Ammoniak wurde von der Verbindung stark absorbirt und veranlafste ebenfalls, dafs baldige Oxydation erfolgte. Besonders aus diesem Grunde schlägt Gerland den Gebrauch des schwefligs. Kalkphosphats zu Desinfectionszwecken vor, zumal dasselbe völlig geruchlos ist und nur bei Einwirkung starker Säuren schweflige Säure ausgiebt.

Schwefelsäure.

Cotelle (2) will die Anwendung von Platingefäfsen und Bleipfannen bei der Concentration der Schwefelsäure dadurch umgehen, dafs Er die Kammersäure langsam über Bimssteinstücken sickern läfst, die sich in einem hohen, aus feuerfesten Steinen gebauten Cylinder befinden, welcher fortwährend von heifser Luft durchströmt wird.

(1) Chem. News XX, 268. — (2) Monit. scientif. XI, 63; J. pharm. [4] X, 32; Chem. News XX, 107.

J. Fleischer (1) fand, dafs eine käufliche Schwefelsäure von 70° Bé. (angeblich aus einer Stettiner Fabrik stammend) nach monatelangem Stehen an feuchter Luft noch 60° zeigte. Beim Verdampfen derselben bildeten sich Krystalle auf dem Boden der Abdampfschale, welche schwefels. Natron zu sein schienen. Die Säure war demnach zur Hervorbringung eines hohen spec. Gewichts durch einen Salzzusatz verfälscht worden. Diefs kann die häufigen Klagen über die schlechte Beschaffenheit von Indigokarmin erklären.

Chlor.

W. Weldon (2) giebt eine ausführliche Beschreibung seines Verfahrens der Chlorfabrikation mittelst einer continuirlich regenerirten Manganverbindung (3). Diese ist das Calciummanganit (manganigs. Kalk), aus gleichen Aequivalenten Mangansuperoxyd und Kalkerde bestehend, welches sich bildet, wenn Manganchlorür bei Gegenwart eines Ueberschusses von Aetzkalk der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Die ganze Menge des vorhandenen Mangans wird bei richtig geleiteter Operation in Mangansuperoxyd verwandelt, welches in Bezug auf die daraus mit Salzsäure zu entwickelnde Chlormenge wegen seiner Verbindung mit Kalk denselben Werth hat, wie das Manganoxyd. Doch erfordert die künstliche Bereitung des letzteren fünfmal mehr Zeit, wie die des Calciummanganits, wahrscheinlich, weil in letzterem Fall Mangansuperoxydlösungen entstehen, wie aus der dunklen Portweinfarbe derselben hervorzugehen scheint. Die Leichtlöslichkeit der Verbindung bedingt eine weit vollständigere Ausnutzung der zur Chlor-

(1) Monit. scientif. XI, 500 aus der Musterzeitung; J. pharm. [4] X, 286; Chem. News XIX, 227; N. Rep. Pharm. XVIII, 441; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 579; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 315 aus Deutsche Industriezeitung 1869, 208. — (2) Chem. News XX, 109; Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 79; Dingl. pol. J. CXCIV, 51; Chem. Centr. 1870, 76; Monit. scientif. XII, 113; J. pharm. [4] XII, 45; Bull. soc. chim. [2] XII, 497. — (3) Jahresber. f. 1867, 911.

entwickelung dienenden Salzsäure, als bei Anwendung natürlichen Superoxyds möglich, und da das Präparat durch vor der Oxydation erfolgende Ausfällung der Unreinigkeiten (Fe_2Cl_3, Al_2Cl_3, SiO_2, SO_3) aus der Chlormanganlösung mit Hülfe von kohlens. Kalk fast vollständig rein erhalten wird, so ist die Ersparnifs an Säure sehr erheblich. Die Fabriken behalten also bedeutende Mengen derselben zur Regeneration von Schwefel aus den Sodarückständen übrig, obwohl sie mehr Chlorkalk, und zwar billiger darstellen können, als bisher, haben keine Last mit den schädlichen Chlormanganlaugen, da nur neutrales Chlorcalcium fortzuschaffen ist und ersparen volle 80 pC. an Manganerzen.

Jod. Thiercelin (1) versuchte das als jods. Salz in den Mutterlaugen des Perusalpeters enthaltene Jod mittelst schwefliger Säure abzuscheiden. Dabei entsteht jedoch schwefels. Natron, welches den Salpeter verunreinigt und Jod in einem Zustande, der das Trocknen sehr erschwert. Er wandte deshalb später salpetrige Säure als Reductionsmittel an, die man durch Anzünden eines Gemisches von 5 Th. Salpeter und 1 Th. Kohle erhält. Das hiermit niedergeschlagene Jod läfst sich leicht auswaschen und trocknen, enthält aber gegen 20 pC. Unreinigkeiten. Da die Mutterlaugen bei der Fällung saure Reaction annehmen, mufs ein wenig kohlens. Natron zugefügt werden.

Lauroy (2) liefs sich die Anwendung der salpetrigen Säure (durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen erzeugt und bei Stickoxydgehalt mit Luft vermischt) zur Abscheidung des Jods aus Kelplaugen patentiren.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 79; Bull. soc. chim. [2] XI, 186; Chem. Centr. 1870, 591; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 292; Dingl. pol. J. CXCVIII, 175. — (2) Chem. News XIX, 44; Dingl. pol. J. CXCII, 172.

L. Henry (1) benutzt zur Wiedergewinnung des Jods aus Quecksilberjodür, welches häufig als Nebenproduct z. B. bei der Darstellung von Jodcyan, erhalten wird, die leichte Zersetzbarkeit desselben durch Eisen oder Zink. Das Jodür wird von granulirtem Zink oder Eisenfeilspänen unter Wasser durch Erhitzen schnell zerlegt; aus der erhaltenen Lösung kann man nach dem Filtriren das Jod durch schweflige Säure fällen (?).

Phosphor.

Brison (2) schlägt vor, Phosphor in einem Gebläseofen durch Einwirkung von Coaks auf Phosphorit unter Zuschlag einer Substanz, welche mit dem Kalk Schlacke bildet, darzustellen. Die Phosphordämpfe treten aus dem hermetisch geschlossenen Ofen mit den Verbrennungsgasen aus und werden durch Einleiten in Wasser condensirt; die Schlacke wird wie das Eisen aus Hochöfen abgestochen. Versuche im Grofsen sollen befriedigende Resultate geliefert haben.

Graphit.

Knublauch (3) fand in einem portugiesischen Graphit von einer angeblich neuen, aber nicht näher bezeichneten Fundstätte, welcher ganz den künstlichen, aus Graphit und Thon angefertigten Massen der Bleistiftfabriken glich, 3,96 pC. gebundenes Wasser, 42,69 pC. Kohlenstoff und 53,53 pC. unverbrennliche Substanz. Letztere enthielt in 100 79,50 Thonerde, 19,14 Kieselerde und 1,36 Kalk.

N. Fedorow (4) erkannte, dafs Brodie's (5) Reinigungsverfahren für Graphit (mit chlors. Kali und Schwefelsäure) nur bei blätterigen Varietäten zu gebrauchen ist, aber wenig von den anwesenden Beimengungen beeinflufst wird. Die Operation gelang gut mit Sidorow'schem, der

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 599; Zeitschr. Chem. 1870, 157; N. Rep. Pharm. XVIII, 750. — (2) Chem. News XIX, 311 aus Annales du Génie civil, 1869, Nr. 5. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 493; Chem. News XX, 59. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 17. — (5) Jahresber. f. 1855, 297.

8,7 pC. Asche hinterläfst, jedoch nicht mit Alibert'schem Graphit (aus Nertschinsk), obgleich letzterer nur 4,7 pC. Asche enthält.

Kohlensäure. J. J. Thyfs (1) stellt nach einem Bericht von E. Dietz in Seiner Sodafabrik zu Kama bei Tchistopol Kohlensäure dadurch her, dafs Er in einem intermittirenden Ofen Kalkstein mit Holz brennt. Eine lange Gufseisenröhre nimmt das Gas auf und leitet es durch von Wasser umspülte Kühlröhren zu Waschgefäfsen, aus welchen es mit Hülfe einer Pumpe in Reiniger geprefst wird. Diefs sind grofse Dampfkessel, mit Sodalösung gefüllt, auf deren Boden das Gas durch eine grofse Zahl von engen Röhren austritt und absorbirt wird. Durch Erhitzen kann nun reine Kohlensäure in grofser Menge gewonnen werden (die Kessel enthalten 3266 Kil. Soda in 13200 Liter Wasser gelöst) und zur Wiederholung der Operation ist nur eine vorgängige Abkühlung der Sodalösung in besonderen Kühlern erforderlich. Doch giebt das doppelt-kohlens. Salz nur ein Viertel (1/2 Aeq.) seiner Kohlensäure ab, und es liegt deshalb ein grofser Vortheil in der wiederholten Benutzung desselben. Die Absorption der Kohlensäure verlangt 16, das Austreiben derselben mit der Zeit für das Anheizen 6 Stunden. Jede Operation liefert 300 Cubikmeter oder 594 Kil. Kohlensäure, welche zur Fabrikation von Soda aus Kochsalz mit Hülfe von Ammoniak benutzt wird. Aus 9000 Kil. Kalkstein und 4440 Kil. Holz werden 1782 Kil. reine Kohlensäure mit Hülfe von zwei Kesseln, deren Heizung 980 Kil. Holz verlangt, in 24 Stunden erhalten.

W. B. Dick und Comp. (2) in Glasgow construirten Apparate zur Erzeugung von mit Kohlensäure gesättigtem

(1) Monit. scientif. XI, 1101; Bull. soc. chim. [2] XII, 496; vgl. Schlösing und Rolland, Jahresber. f. 1868, 931. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 418 aus Engineering, October 1869, 240.

Wasser, welches als Feuerlöschmittel dienen soll. Durch Einwirkung von Weinsäure auf doppelt-kohlens. Natron wird in 2 bis 5 Minuten die zur Herstellung des nöthigen Drucks erforderliche Gasmenge entwickelt.

Kali. Küntz und Jossinet(1) wollen schmelzende Chloralkalien durch überhitzten Wasserdampf direct in Kali- oder Natronhydrat und Salzsäure zerlegen.

Potasche. K. v. Hauer (2) veröffentlicht die Analysen von drei Potaschensorten, von welchen a. einfach calcinirt, b. doppelt mit kalter und c. doppelt mit warmer Auflösung calcinirt worden war :

	a.	b.	c.
Unlöslicher Rückstand	0,1	0,2	0,1
Kohlens. Kali	58,0	61,1	55,1
Kohlens. Natron	2,1	1,8	1,9
Schwefels. Kali	14,2	12,1	11,4
Chlorkalium	3,1	3,5	3,3
Wasser	23,2	21,7	28,2
	100,7	100,4	100,0.

Bromkalium. Bobierre und Herbelin (3) befreien Bromkalium dadurch von Jod, dafs Sie das Salz in wenig Wasser lösen, Bromwasser hinzufügen und kochen, bis alles Jod und der Bromüberschufs verjagt ist.

E. Baudrimont (4) bemerkt hierzu, dafs Er diefs Verfahren schon im vergangenen Jahre beschrieben habe (5).

Blutlaugensalz. H. Schwarz (6) erhielt beim Ueberleiten eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Ammoniakgas über glühende Eisen- oder Kupferspäne Wasserstoff und Cyanammonium (nach der Formel $2\,CS_2 + 2\,NH_3 + 8\,Cu$

(1) Monit. scientif. XI, 344. — (2) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 429. — (3) J. pharm. [4] X, 166; Monit. scientif. XI, 961 (hier empfiehlt P. Alfraise diefs Verfahren auf Grund Seiner Versuche). — (4) J. pharm. [4] X, 386; Monit. scientif. XI, 1011. — (5) Jahresber. f. 1868, 860. — (6) Dingl. pol. J. CXCI, 399; Bull. soc. chim. [2] XII, 167.

Blutlaugensalz.

$= 4\ Cu_2S + C_2N, NH_4 + 2H$). Durch Absorption in einer Lösung von Kali, Zusatz von Eisenvitriol und Eisenchlorid und Ansäuern mit Salzsäure wurde das Cyanammonium in Berlinerblau übergeführt. Die Menge des letzteren war so grofs, dafs durch Zersetzen mit Kali sich deutliche Blutlaugensalzkrystalle darstellen liefsen. Er bestätigte ferner die Angaben von Romilly (1) über Blausäurebildung beim Verbrennen ammoniakhaltigen Leuchtgases, konnte aber durch absichtliches Zumischen von Ammoniak zu Leuchtgas oder Petroleumäther und Leiten durch ein glühendes Eisenrohr keine Bildung von Cyanverbindungen bewerkstelligen.

K. Preis bemerkt in Seiner Arbeit über das Kaliumeisensulfid (2), dafs die Bildung dieser in Wasser unlöslichen Verbindung, deren Krystalle sich zuweilen direct in der Schmelze erkennen lassen, theilweise den Verlust an Kalisalzen bei der Blutlaugensalzbereitung erkläre. War die Temperatur im Schmelzofen nicht hoch genug, so entsteht ein amorphes, lösliches Sulfid, welches die grüne Färbung und die Trübung der Laugen verursacht. Beim Digeriren von krystallisirtem $KSFe_2S_3$ mit Cyankaliumlösung in gelinder Wärme wird Ferrocyankalium so wie etwas Schwefelcyankalium gebildet; die Flüssigkeit enthält Schwefelkalium, während der Niederschlag blofs aus Schwefeleisen besteht.

E. Reichardt (3) empfiehlt die Bereitung von rothem Blutlaugensalz aus gelbem mit Hülfe von Brom. Man darf jedoch das Brom nur in kleinen Mengen zur warmen Lösung zugeben, da sonst weitergehende Zersetzungen eintreten. Ein Ueberschufs schadet nicht, wenn man sofort nach beendigter Reaction die Flüssigkeit von dem am Boden des Gefäfses liegenden Brom abgiefst. Die Ein-

(1) Jahresber. f. 1867, 352. — (2) Jahresber. f. 1869, 196; Dingl. pol. J. CXCIII, 306; Chem. News XX, 70; Bull. soc. chim. [2] XII, 455. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 502; Chem. Centr. 1869, 961; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 211.

wirkung desselben erfolgt sehr rasch, die verbrauchte Menge ist fast genau die berechnete und die Krystallisationen sind von Anfang an reiner, als die bei Anwendung von Chlor erhaltenen. Aus den Mutterlaugen kann Brom wiedergewonnen werden.

Schwefelnatrium.

F. Jean (1) glaubt, dafs in vielen Fällen (bei der Fabrikation von Silicaten, Aluminaten, Hyposulfiten u. s. w.) das billigere Schwefelnatrium als Ersatzmittel für Soda dienen könne und beschreibt deshalb folgende Darstellungsweise. In einem gewöhnlichen Sodaofen werden 25 Kil. trockenes schwefels. Natron, 75 Kil. schwefels. Baryt, 10 Kil. Holzkohle und 15 Kil. gesiebte Steinkohle erhitzt, bis eine Probe durch Behandeln mit Wasser eine Lösung liefert, in welcher Baryt nachgewiesen werden kann. Die kaum zusammengesinterte Masse wird dann schnell in verschliefsbare Blechkasten ausgefüllt, in kochendem Wasser gelöst und durch Zusatz von schwefels. Natron von Schwefelbaryum befreit. Nach dem Absitzen wird die klare Lösung zur Krystallisation oder bis zur Trockne abgedampft. Das erhaltene Schwefelnatrium ist frei von schwefels. Salz, Schwefeleisen, Thonerde und Kieselsäure. Der schwefels. Baryt, der immer wieder gewonnen wird und zu neuen Operationen dient, hat den Zweck, das Schmelzen der Masse und damit deren Einwirkung auf die Ofenwände zu verhindern und das schwierige und unangenehme Pulvern derselben unnöthig zu machen.

Unterschwefligs. Natron.

M. Schaffner (2) stellte früher unterschwefligs. Natron dar durch Auslaugen der von der Oberfläche glatt geschlagener Haufen von Sodarückständen abgekratzten Auswitterungen. Zur Lauge wurde vorsichtig Salzsäure

(1) Monit. scientif. XI, 1007; Bull. soc. chim. [2] XII, 493; Chem. News XX, 215. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 42 aus Verhandl. d. phys.-med. Ges. in Würzburg durch Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 21; Chem. Centr. 1870, 562.

Unterschwefligs. Natron.

zugegeben, um vorhandene Sulfosalze zu zerstören, dann durch Sodalösung der unterschwefligs. Kalk zersetzt und nach dem Absitzen durch Eindampfen und Abkühlen die Krystallisation bewerkstelligt. Die Auswitterungen entstanden jedoch nur in den warmen Sommermonaten. Bei Zusatz von Glaubersalz zu den Sodarückständen fand sich, dafs bei richtiger Behandlung die ganze Menge desselben in unterschwefligs. Salz umgewandelt wurde. Durch Auslaugen der Haufen erhielt man aber eine Lauge, welche reich an Polysulfureten war und bei dem Versetzen mit Salzsäure grofse Massen von Schwefelwasserstoff (unter Abscheidung von Schwefel) entwickelte. Deshalb wurde schliefslich die Oxydation der Sodarückstände (ohne Glaubersalzzusatz) durch Einpressen von Kamingasen bewirkt und die Lauge mit der schwefligen Säure behandelt, welche bei der Zersetzung einer zweiten Portion derselben mit Salzsäure frei wird (1). In Lösung bleibt hierbei nur unterschwefligs. Kalk mit geringen Mengen von Natronsalz; durch Erwärmen mit Glaubersalz wird ersterer zersetzt, die vom ausfallenden Gyps abgehobene Lauge eingedampft und krystallisirt. Die erforderliche Menge von Glaubersalz wird durch Fällen eines gemessenen Volumens der Kalklauge mit überschüssiger Soda, Filtriren und Zurücktitriren des Ueberschusses ermittelt. Auf die zuletzt angegebene Weise werden in der Aussiger Fabrik jährlich 4 bis 5000 Centner Antichlor dargestellt.

Sodafabrikation.

G. Lunge (2) giebt eine ausführliche Beschreibung der jetzt in England gebräuchlichen Sulfatöfen, an welche Er einen Bericht über das Clapham'sche Verfahren zur Condensation der Salzsäure anschliefst.

Derselbe (3) entnimmt ferner den Verhandlungen der Jahresversammlung des englischen Ingenieurvereins zu

(1) Jahresber. f. 1868, 925. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 462. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 229.

Newcastle on Tyne einen Aufsatz von Clapham und Allhusen über rotirende Sodaöfen, welche 1853 Elliot und Russel patentirt und später von Stevenson und Williamson so verbessert wurden, daſs dieselben jetzt vielfach zur Anwendung gelangen.

Lamy (1) beurtheilt diese Oefen sehr günstig, unter eingehender Besprechung der Construction und Arbeitsweise derselben. Bezüglich dieser Abhandlungen und der zugehörigen Zeichnungen müssen wir auf die Originale verweisen.

Soda.

Waldeck (2) hat Versuche über die Bereitung von Soda aus Glaubersalz mit Hülfe von Eisenoxyd angestellt. Er bestätigte im Wesentlichen die Angaben Stromeyer's (3), fand aber, daſs die frische Schmelze in viel Wasser nicht aufquillt, sondern eine schwarzgrüne, leicht filtrirbare Lösung mit Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes liefert. Dieselbe wurde durch Einleiten von Kohlensäure völlig wasserklar, während sich ein schwarzer Niederschlag absetzte. Doch zeigte sich, daſs die Schmelze Gefäſse aller Art in solcher Weise angreift, daſs ihre Herstellung bedeutende, ja für die Technik kaum überwindliche Schwierigkeiten bietet. In Eisentiegeln erhitzt löste die Masse viermal so viel Eisen von den Wänden auf, als ihr zugesetzt war und die Ausbeute an Soda betrug nur 9,42 pC. statt 36 pC. Ausfüttern der Tiegel mit einer Mischung von Coakspulver und Theer gewährte nicht den erwarteten Schutz; Platintiegel wurden in kurzer Zeit brüchig. Bei Luftzutritt entstand ferner in der Schmelze Magneteisen unter Rückbildung von Glaubersalz.

Kochsalz.

A. v. Kripp (4) veröffentlicht ausgedehnte chemische

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 492 aus Soc. d'encourag. p. l'indust. nat. 1869, Januar. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 417; Chem. News XX, 58. — (3) Jahresber. f. 1858, 647; vgl. E. Kopp, Jahresber. f. 1855, 855; f. 1856, 793. — (4) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 75; Chem. News XX, 190.

Kochsalz. Untersuchungen über das galizische Salzgebirge und daraus gewonnene Salinenproducte, welchen Er die Analyse einer Reihe von siebenbürgischen und ungarischen Steinsalzsorten anschliefst. Wir können daraus nur die Resultate bezüglich der Kalisalze von Kalusz hervorheben. Es enthalten a) rothe, b) blaue krystallinische Salze aus dem obersten Horizont, c) Kalisalze aus der Hauptschachtricht R. v. Schwind :

	a)	b)	c)
In Wasser löliche Salze	94,071	99,850	91,134
„ „ unlösliche „	5,490	0,150	7,796
Wasser	0,439	—	1,070.

100 Th. der löslichen Salze bestehen aus :

	a)	b)	c)
Chlornatrium	29,997	63,871	38,803
Chlorkalium	63,012	36,111	54,924
Chlormagnesium	0,135	—	0,092
Chlorcalcium	0,336	—	—
Schwefels. Kalk	5,431	—	5,769
Schwefels. Kali	—	—	0,154.

B. Roux (1) stellte Beobachtungen an über den Einflufs des Chlormagnesiumgehaltes von französischem Seesalz auf die Qualität und Haltbarkeit damit gesalzener Stockfische. Er fand, dafs derselbe ohne allen Nachtheil ist, und dafs die Klagen über das von der Westküste stammende Salz durch den grofsen Gehalt desselben an Unreinigkeiten und Wasser veranlafst werden.

A. Vogel (2) untersuchte den durchschnittlich 5,6 pC. betragenden, in Wasser unlöslichen Rückstand von weifsem berchtesgadener Steinsalz. Dieser enthält 81,80 $CaOSO_3$, 14,60 $NaOSO_3$, 1,14 Al_2O_3, 3 SO_3, 1,08 $KOSO_3$, 0,46 Fe_2O_3, 3 SO_3, 0,40 $MgOSO_3$ nebst Spuren von Kieselerde und

(1) Compt. rend. LXVII, 1355; J. pharm. [4] IX, 177; Bull. soc. chim. [2] XI, 509; Monit. scientif. XI, 117. — (2) N. Rep. Pharm. XVIII, 227.

Lithion in 100 Th. Seine Unlöslichkeit in Wasser, so wie das krystallinische Ansehen scheinen anzudeuten, dafs derselbe eine chemische Verbindung ist, für welche die Formel $17\,(6\,CaSO_4 + NaSO_4) + \left.\begin{matrix}Al_2\\K\end{matrix}\right\}4\,SO_4$ aufgestellt werden kann.

Borax. N. Gräger (1) bespricht die Zusammensetzung verschiedener Sorten von Hydroborocalcit aus Südamerika (Er fand in einer aus Hamburg unter dem Namen Teza bezogenen Probe 23,51 pC. CaO, 5,20 NaO, 3,35 Cl, 1,25 SO_3, 61,50 BoO_3 und 5,94 Unlösliches, nachdem 28,33 pC. Wasser durch Glühen ausgetrieben waren) und sucht dann nach einer Darstellungsweise von Borax aus dieser Verbindung. Versuche ergaben Ihm, dafs dieselbe vollständig durch die ihrem Borsäuregehalt äquivalente Menge von Soda zerlegt wird, wenn das Verhältnifs von Alkali zu Wasser 1 zu 20 oder 24 ist. Bei gröfserer Concentration mufs ein Ueberschufs von 1/2 Aeq. Soda angewendet werden. Die vorhandene Borsäure wird durch Titrirung (Lösen in Normalsalpetersäure und Zurücktitriren des Ueberschusses) ermittelt; auf 2 Aeq. derselben ist entweder 1 oder 1 1/2 Aeq. Soda abzuwiegen und unter fortwährendem Kochen mit dem geschlämmten Mineral in Wechselwirkung zu bringen. Kräftiges und unausgesetztes Rühren ist dabei durchaus erforderlich; lagert sich nämlich der bors. Kalk auf dem Boden des Kessels ab, so findet die Bildung einer zähen Masse statt, auf welche Soda nicht mehr einwirkt. Die Beendigung der Operation wird daran erkannt, dafs eine filtrirte Probe durch Alkoholzusatz (der die Fällung von bors. Kalk veranlafst, welcher neben Soda in Lösung existiren kann) nicht mehr getrübt wird. Aus der erhaltenen Lauge und den Waschwassern wird durch Eindampfen auf 38 bis 40° Bé. und Krystallisation der

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 291, 297; Chem. News XX, 120.

Borax ausgeschieden; war ein Sodaüberschufs angewendet worden, so dient die Mutterlauge so oft zur Zersetzung von neuem bors. Kalk, bis sie durch die Aufnahme von Unreinigkeiten fast schwarz gefärbt wird.

Seife. A. Span analysirte nach Seiner S. 968 besprochenen Methode : a) eine gewöhnliche Münchener Wasch-, Kern- oder Hausseife; b) eine weifse Cocos- oder Handseife; c) eine weifse Marseiller Seife, so wie d) den von dieser mit destillirtem Wasser gebildeten Schaum. Er fand in

	a)	b)	c)	d)
fette Säuren, sogen. Hydrat	62,30	60,80	87,73	85,63
Natron	10,87	9,90	10,14	10,23
fremde organische Substanzen	4,46	8,02	2,13	4,14
„ unorganische „	0,40	3,60		
Wasser	21,61	17,64		
	99,64	99,96.		

Der Schaum wurde nach einiger Ruhe von der Lösung abgehoben und bei 110° getrocknet (wie die käufliche Seife, welche 2,7 pC. Wasser enthielt). Die fremden organischen Einmengungen häufen sich also wesentlich in Schaum an.

A. Bobierre (1) untersuchte zwei Proben marmorirter Marseiller Seife, welche gewöhnlich als sehr rein angesehen wird. Die Analysen ergaben :

	a)	b)
Wasser	31,00	31,00
Talk	11,70	—
Fette Säuren	50,00	57,00
Alkalien	6,30	6,60
Chlornatrium	1,40	1,32
Schwefels. Natron	0,40	5,00
	100,80	100,92.

Die Verfälschung der ersteren ist schon auf der frischen Schnittfläche zu erkennen, die der letzteren, welche mit Vareksalzen hergestellt sein soll, jedoch nicht.

(1) Monit. scientif. XI, 798.

Seife. Th. Werner (1) bereitete eine Bleichseife für die Reinigung von Strohhüten, Woll- und Seidenstoffen durch Vermischen von guter Natronseife mit 1/4 ihres Gewichts schwefligs. Natrons. Zwei Pfund der Mischung werden beim Gebrauch in dem gleichen Gewicht Wasser unter Zusatz von 1/2 Unze Salmiakgeist aufgeweicht und 1 Th. dieser Masse in 8 Th. warmen Wassers gelöst. Die mittelst einer Bürste geseiften Gegenstände legt man noch feucht in angesäuertes Wasser (25 Th. mit 1 1/2 Th. Salzsäure versetzt) und läfst sie darin zwei Stunden liegen.

A. C. Oudemans jun. (2) bestimmte, wie viel Kali bei der Bereitung von Kernseifen auf indirectem Wege durch Natron ersetzt wird. Er verwendete hierzu eine von Bousquet und Comp. in Delft aus 1100 Kil. Fett durch Verseifung mit Kali, Zufügen von 450 Liter 25procentiger Kochsalzlösung, Trennung von der Unterlauge, Lösen in Wasser und abermaliges Abscheiden mit derselben Kochsalzmenge dargestellte Kernseife. Trotzdem, dafs ein Ueberschufs von Kochsalz angewendet wurde (268 Kil., während 1100 Kil. Stearin 217 Kil. NaCl bedürfen) ergab sich, dafs 100 Th. in der Seife enthaltenen Alkali's aus 46,3 wasserfreiem Kali und 53,7 wasserfreiem Natron bestehen. (Hierbei wird vorausgesetzt, die in der Seife gefundene Chlormenge rühre von einem Gemisch gleicher Quantitäten von NaCl und KCl her. Wäre mehr NaCl eingeschlossen worden, so müfste der Kaligehalt noch gröfser sein.) Entgegen der bisherigen Annahme, beim Aussalzen der Seife werde das Kali grofsentheils durch Natron ersetzt, zeigt sich demnach, dafs nur etwa die Hälfte des ersteren in Chlorkalium umgewandelt und ausgeschieden wird.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 815; Dingl. pol. J. CXCI, 506. — (2) J. pr. Chem. CVI, 51; Dingl. pol. J. CXCI, 495; Zeitschr. Chem. 1869, 534; Chem. News XIX, 204.

Seife. B. Unger (1) suchte die Quantität Alkali zu ermitteln, welche zur Verseifung von Cocosöl erforderlich ist. Er bestimmte zuerst die Menge des Glycerins, welche bei der Verseifung frischen weifsen Cocosöls (nach dem Erwärmen auf 25° bei 15,5 bis 15°, auf 88° erhitzt bei 13,75 bis 12,75° erstarrend) mit überschüssiger Kalilauge gebildet wird und darauf bei der Zerlegung der Seife mit Schwefelsäure in Lösung geht. Er übersättigte diese Lösung mit caustischem Kali, fügte frisch gefälltes Chlorsilber hinzu und erwärmte gelinde. Vorläufige Versuche ergaben, dafs 100 Grm. reducirtes Silber 12,26 Grm. Glycerin entsprechen. Das Glycerin aus 50 Grm. Cocosöl reducirte nun 53,82 Grm. Silber; unter der Voraussetzung, dafs für 1 Aeq. Glycerin 3 Aeq. Alkali eintreten, gebrauchen 100 Cocosöl mithin 13,36 NaO.

Weitere Bestimmungen des Alkalibedarfs wurden auf folgende Weise ausgeführt. Die aus verseiftem Oel abgeschiedenen Säurehydrate wurden in Alkohol gelöst, mit Alkannatinktur roth gefärbt und mit reiner caustischer Lauge bis zur bleibenden Bläuung versetzt. Ein Gegenversuch mit gleichen Mengen Alkohol, Tinctur und Lauge ergab durch Titrirung mit Schwefelsäure den Alkaliverbrauch. Dieser betrug für 100 Th. Oel 13,38; 14,26 und 14,8 Th. NaO. Durch Verseifung mit einer gewogenen Menge Natronlauge, Aussalzen und Titriren der Unterlauge wurden 14,9 Th. NaO gefunden, offenbar zu viel, da die Seife stets überschüssiges Natron einschliefst. Die Erfahrung beim Arbeiten im Grofsen ergiebt, dafs 14,32 pC. NaO erforderlich sind.

Unger bespricht ferner die Constitution der Kern- oder Eschweger Seife. Diese entsteht nur, wenn ganz bestimmte Mischungsverhältnisse eingehalten werden und besitzt Neigung zum Krystallisiren (was die Ausscheidungen

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 400.

bewirken soll, welche die Marmorirung ausmachen). Zu ihrer Herstellung werden 2 Th. Palmöl mit Natronlauge verseift und mit Kochsalz ausgesalzen; dieser Kern wird in eine Seife aus 1 Th. Cocosöl, welche mit kohlensäurehaltiger Aetznatronlauge bereitet wurde, eingetragen und bis zum Eintritt gewisser Erscheinungen gekocht. Mangel an Alkali macht die Seife zu weich und veranlaſst Effloresciren, Ueberschuſs erzeugt letzteres ebenfalls, so wie Sprödigkeit. Wenn kohlensaures Alkali fehlt, bleibt die Seife im Kessel zähe und läſst sich schlechterdings nicht sieden; zuviel Soda beeinträchtigt die Marmorirung eben so wie zu lange fortgesetztes Kochen. 200 Th. Palmöl und 100 Th. Cocosöl geben nun 615 Th. Eschweger Seife, oder es befinden sich, da 100 Fett ungefähr 106 wasserfreie Seife liefern, in 100 Eschweger 51,7 wasserfreie Seife. Diese besteht aus 34,5 Palmölseife (200 Th. Palmöl gebrauchen erfahrungsmäſsig 21 Th. Natron) mit 3,4 Natron und 17,2 Cocosseife mit 2,3 Natron, wozu noch 2 Th. Soda als solche aus der Cocosseife hinzukommen. Der Sodagehalt steht aber zu dem an fetts. Natron in dem Verhältniſs von 1 Aeq. zu 5 Aeq. und Unger glaubt, daſs dieses, so wie dasjenige zu der vorhandenen Wassermenge, welche der Rechnung nach 138 Aeq., Seiner Annahme nach 144 Aeq. beträgt, vollkommen feste Proportionen sind, zumal die Soda ganz oder theilweise durch 1 Aeq. kiesels. Natron vertretbar ist.

Seife.

E. Nicklès in Villé (1) stellt Aetzbaryt aus Schwerspath dadurch her, daſs Er letzteren, gemengt mit Stein- oder Holzkohle und Sägespänen in einem besonderen Ofen glüht, das entstehende Schwefelbaryum unter Luftabschluſs mit kochendem Wasser auszieht und durch Behandlung

Aetzbaryt.

(1) Aus Bull. de la soc. indust. de Mulhouse, septembre 1869, 435 in Bull. soc. chim. [2] XII, 494; Monit. scientif. XI, 172; Chem. News XX, 216.

mit seinem $1^1/_2$fachen Aequivalent Zinkoxyd zerlegt. Durch Eindampfen der Lösung erhält man Barythydrat und dieses kann durch Erhitzen im Kohlenoxydstrom, welcher bei der Reduction des Schwerspaths entweicht, in Gufseisen- oder Thoncylindern wasserfrei gemacht werden. Aus dem gebildeten Schwefelzink wird durch Rösten das nöthige Zinkoxyd wiedergewonnen.

Chlorkalk.

Tschigianjanz, Fricke und Reimer (1) stellten Versuche über die Bedingungen der Bildung des Chlorkalks an. Sie verschafften sich kohlensäurefreien caustischen Kalk durch Tränken von einmal gebranntem gefälltem kohlens. Kalk oder Marmor mit Oel und abermaliges Glühen. Derselbe löschte sich augenblicklich in Wasser unter hellem Zischen; die erhaltene Kalkmilch wurde geschlämmt und der Schlamm im kohlensäurefreien Luftstrom eingetrocknet. Eine Portion wurde in einer Liebig'schen Trockenröhre im Wasserbade völlig ausgetrocknet, mit trockenem Chlorgas behandelt und der nicht absorbirte Rest des letzteren durch kohlesäurefreie Luft verdrängt. In $1^1/_2$ Stunden nahm das Kalkhydrat nur 0,98 pC. seines Gewichts an Chlor auf. Zwei Portionen wurden über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrocknet; die eine absorbirte bei gewöhnlicher Temperatur (unter Abkühlung mit Wasser) 60,95 pC. Chlor, die andere gab beim Erwärmen auf 100° nur 0,402 pC. Wasser ab. Dieser kleine Rückhalt von ungebundenem Wasser scheint also von entscheidendem Einflufs für die Aufnahme des Chlors zu sein. Ueber Schwefelsäure ebenfalls getrocknetes Hydrat ergab bei einem anderen Versuch eine Gewichtszunahme von 60,4 pC. im Chlorstrom. Dieses Kalkhydrat, von einer anderen Darstellung herrührend, nahm jedoch auch nach dem Trocknen bei 100° Chlor auf, in einem Fall 56,24, im anderen 72,88 pC. seines Gewichts und nähere

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 297; Chem. News XX, 48.

Chlorkalk.

Untersuchung ergab, dafs dasselbe beim Lösen in Säure einen nachweisbaren Rückstand von Papierfasern hinterliefs. Allein auch mit Ausschliefsung von Filtern hergestelltes Hydrat verhielt sich ähnlich, und es zeigte sich jetzt, dafs ein geringer Gehalt des Chlorgases an Chlorwasserstoff genügt, die Absorption einzuleiten. Zur Entfernung desselben wurde das Gas über fertigen Bleichkalk geleitet und weitere Versuche ergaben nun, dafs bei 120° oder 100° getrocknetes Kalkhydrat nur 0,2 bis 1,25 pC., über Schwefelsäure getrocknetes aber 34,81 pC. Chlor aufnimmt. Gewöhnlicher gelöschter Kalk absorbirte nach dem Trocknen bei 120° kein volles Procent Chlor, so dafs derselbe also dem reinen gleichkommt. Doch wurde ferner beobachtet, dafs neben dem Vorhandensein von Spuren von Feuchtigkeit und von Chlorwasserstoff noch eine weitere Ursache die Reaction des Chlors auf Kalkhydrat veranlafst : die Temperatur des letzteren. Lagen die Absorptionsröhren in Eis, so nahm bei Ausschlufs der beiden ersterwähnten Momente das Gewicht um etwa 2 pC. zu (bei Gegenwart von Feuchtigkeit um 49,35 pC.), wurde jedoch das Eis entfernt, um 68,48 pC. in einem, 63,42 pC. in einem anderen Versuch. Es steht demnach fest, dafs 0,4 pC. Wasserüberschufs im Kalkhydrat bei jeder Temperatur die Bildung von Chlorkalk bedingen; dafs bei 100 bis 120° getrocknetes Hydrat in Chlorkalk verwandelt wird, wenn es sich erwärmen kann, aber bei Abkühlung auf 0° keine, oder doch nur sehr unerhebliche Veränderungen erleidet.

Sodarückstände.

E. Richters (1) beschäftigte sich mit den Producten, welche bei Verarbeitung der Rückstände von Chlorkalk- und Sodafabriken erhalten werden. Er fand die frischen, vollständig mit kaltem Wasser ausgewaschenen Sodarückstände (zu verschiedenen Zeiten einer Fabrik entnommen) bestehend aus :

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 60, 133, 234; Bull. soc. chim. [2] XII, 331.

Sodarückstände.

	a)	b)	c)
CaS	37,62	38,04	39,10
FeS	1,88	1,75	2,01
$CaOS_2O_2$	2,69	3,02	2,35
$CaOSO_2$	0,74	0,31	0,63
$CaOCO_2$	23,18	22,24	24,02
$CaOSO_3$	1,68	1,01	1,38
CaO	6,49	7,00	7,25
Al_2O_3	2,11	2,02	2,00
MgO	0,64	0,54	0,70
NaO	2,52	2,10	1,89
SiO_2 (gebund.)	4,24	4,03	4,62
HO	2,32	3,29	1,51
Sand	7,74	6,82	7,21
Kohle	5,41	6,00	6,39
	99,26	98,17	101,06.

Durch Oxydation der feuchten Rückstände und nachheriges Ausziehen derselben mit Wasser wurden gelbe Laugen erhalten, deren spec. Gewicht zwischen 1,043 und 1,175 schwankte. Der Gehalt an Polysulfuret bildendem Schwefel (mit CO_2 abgeschieden) betrug in diesen zwischen 3,37 und 12,95 Grm., der bei der Zersetzung mit Säuren als Schwefelwasserstoff entweichende zwischen 2,53 und 7,38 Grm., der in unterschwefligs. Salz vorhandene zwischen 5,12 und 19,20 Grm. im Liter. Es zeigt sich also eine grofse Wandelbarkeit in der relativen und absoluten Menge der verschiedenen Schwefelverbindungen. Der ungelöst bleibende Theil enthielt in Proben, welche der Fabrik zu Saarau entnommen waren, selbst nach Jahre langem Liegen an der Luft noch grofse Mengen von schwefligs. Kalk. Dieser macht die Verwendung desselben als Düngemittel unmöglich, da er jede Vegetation zerstört. Die lufttrockenen Rückstände hatten folgende Zusammensetzung :

Sodarückstände.

	a)	b)	c)
$CaOCO_2$	45,63	53,02	53,51
$CaOSO_2$	29,85	27,92	22,41
$CaOS_2O_2$	6,29	1,69	0,56
$CaOSO_3$	4,59	6,62	10,61
HO	9,51	7,74	8,45
Unlösliches	3,50	4,75	4,85
	99,37	101,74	100,39.

Wurden die gewonnenen Laugen nach dem von E. Kopp beschriebenen Verfahren (1) mit neutralisirten Chlorbereitungsrückständen in Wechselwirkung gebracht, so resultirten Niederschläge von Schwefelmangan, die sich beim Trocknen rasch oxydirten. Die Analyse derselben ergab :

	a) abzügl. 9,76 pC. HO	b) abzügl. 3,4 pC. HO	c) abzügl. 9,71 pC. HO
Mn_2O_3	19,97	25,85	18,88
MnO	12,79	14,55	10,76
Fe_2O_3	0,35	0,40	0,55
CaO	5,82	1,37	6,40
NaO	Spur	Spur	0,57
S_2O_2	3,70	0,40	1,34
Cl	1,59	0,73	0,65
SO_3	2,51	4,59	4,76
Sand	1,55	0,42	1,51
Schwefel	51,52	51,76	53,92
	99,78	100,07	99,34.

Beim Abrösten im Schwefelverbrennungsofen lieferte a) 67,5 pC., c) 59,2 pC. Röstgut von folgender Zusammensetzung :

		a)	b)
MnO	in Wasser löslich	27,76	24,72
CaO	in Wasser löslich	8,00	9,73
NaO	in Wasser löslich	1,18	0,87
SO_3	in Wasser löslich	42,88	41,68
Cl	in Wasser löslich	Spur	0,99
Mn_2O_3	in Wasser unlöslich	10,94	11,37
MnO	in Wasser unlöslich	4,90	6,84
Fe_2O_3	in Wasser unlöslich	0,66	0,68
Sand	in Wasser unlöslich	3,05	2,60
		99,37	99,48.

(1) Jahresber. f. 1865, 779; f. 1868, 928.

Sodarückstände.

War verhältnifsmäfsig viel Schwefeleisen im Niederschlage vorhanden, so zeigte derselbe grofse Neigung zur Selbstentzündung, und es ist daher vortheilhaft, die Chlorrückstände vor der Fällung möglichst von Eisen zu befreien.

In Dieuze wird nach dem Abrösten für jedes Aequivalent $MnOSO_3$ im Röstgut ein Aequivalent $NaONO_5$ zugegeben und das Gemenge im Schwefelverbrennungsofen zersetzt. Das ausgelaugte Product enthält circa 55 pC. MnO_2. Die Menge der sich hierbei bildenden Untersalpetersäure kann den Bedarf der Schwefelsäurekammer übersteigen, und es fragt sich daher, ob es nicht möglich ist, den ganzen Stickstoffgehalt des salpeters. Natrons als Salpetersäure oder salpetrige Säure wieder zu gewinnen. Könnte die Temperatur während der Reaction unter 360° gehalten werden, so müfste alles Mangan in Hyperoxyd übergehen. Richters fand jedoch, dafs diefs nicht möglich ist; statt 100 Hyperoxyd wurden höchstens 93,0 MnO_2 erhalten, wenn das Röstgut unter Luftzutritt mit einer Lösung von Salpeter zusammengebracht und mehrere Stunden lang in einer unter 300° liegenden Temperatur gehalten wurde. In diesem Fall blieb aber ein grofser Theil des Salpeters unzersetzt. Bei schwacher Glühhitze konnte allerdings unter Zuhülfenahme eines Luftstromes fast genau die berechnete Menge Salpetersäure durch Absorption in Wasser wieder gewonnen werden, aber das gleichzeitig erhaltene Manganoxyd wies nur 55,47 bis 64,24 pC. MnO_2 auf. (Die letztere Quantität auch nur dann, wenn nicht Röstgut, sondern entwässertes $MnOSO_3$ angewendet wurde.) Er empfiehlt deshalb, den ursprünglichen, aus freiem Schwefel und Manganoxyduloxyd bestehenden Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, was die Gewinnung des Schwefels ohne besondere Schwierigkeiten ermöglicht, wie mit gröfseren Mengen angestellte Versuche zeigten. Der extrahirte Rückstand enthielt in 100 Th. 49,85 Mn_2O_3, 28,13 MnO, 0,77 Fe_2O_3, 2,65 CaO, 8,86 SO_3, 0,77 S_2O_2,

0,82 Sand und 6,81 Wasser (?). Derselbe wurde mit Salpetersäure übergossen und im Luftstrom anhaltend auf 220° erhitzt, wodurch sein Gehalt an MnO_2 auf 74,52 pC., oder nach Abzug von $CaOSO_3$, $MnOSO_3$ und Wasser, auf 92,29 pC. stieg. Von der Salpetersäure gingen dabei 7,94 pC. verloren, während der Verlust bei Luftüberschufs kaum 1 pC. beträgt. Doch ergab sich, dafs concentrirte Säure angewendet werden mufs, weil die Masse sonst grofse Neigung zum Schäumen und Uebersteigen besitzt; dafs ferner bei unzureichendem Zusatz von Salpetersäure entsprechend sauerstoffärmere Producte erhalten werden; dafs bei mangelndem Luftzutritt erhebliche Säuremengen verloren gehen, und dafs die Temperatur zwischen 220 und 320° schwanken darf, ohne dafs ein sauerstoffärmeres Oxyd resultirt.

Sodarückstände.

Richters hat aufserdem Versuche angestellt, Sodarückstände, so wie im Laboratorium dargestelltes Schwefelcalcium (mit 86,5 pC. CaS) direct mit reinem Chlormangan zu zersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt, bei gelindem Erwärmen bildete sich Schwefelmangan, jedoch gelang nur in wenigen Fällen die vollständige Zersetzung des Schwefelcalciums. Obwohl der vorhandene Aetzkalk ebenfalls auf Chlormangan einwirkt, blieb immer ein Theil des Mangans in Lösung und zwar in den gelungensten Versuchen in einer die berechnete um 6 bis 8 pC. übersteigenden Menge. Der Niederschlag gab nach der Oxydation an der Luft an Schwefelkohlenstoff zwischen 40 und 72 pC. der im Schwefelcalcium vorhandenen Quantität Schwefel ab.

Schwefels. Thonerde.

H. Pemberton (1) liefs sich ein Verfahren patentiren, aus dem Thonerdehydrat, welches bei der Sodabereitung aus Kryolith als Nebenproduct erhalten wird, neutrale

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 487 aus Armengaud's Génie industriel, August 1869, 90; Chem. News XX, 227; Chem. Centr. 1870, 253.

Schwefels. Thonerde.

schwefels. Thonerde darzustellen. Schwefelsäure und Wasser (letzteres in geringem Ueberschufs) werden in der zur Bildung von Al_2O_3, $3SO_3 + 18HO$ erforderlichen Menge, also auf 150 Kil. feuchte Thonerde, welche 38 pC. Hydrat enthält, 200 Kil. Schwefelsäure von 58° Bé. zugesetzt. Die erfolgende Reaction verursacht grofse Wärmeentwickelung, so dafs kein Brennmaterial aufgewendet werden mufs; es entweicht Kohlensäure, da die Thonerde immer kleine Mengen von Soda zurückhält, und die ganze Masse verwandelt sich nach wenigen Minuten in einen weifsen porösen Kuchen. Es ist bei diesem Verfahren kein Verlust von Säure und Thonerde zu befürchten, da kein basisches Salz entstehen kann; ferner ist das Präparat in Wasser leicht löslich, da es nicht die Dichtigkeit und Härte des gewöhnlichen besitzt und erfordert weder langes Sieden noch nachheriges Eindampfen von Flüssigkeit. Die Verunreinigungen betragen höchstens 1 pC. (Thonerde, mit Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden). Wendet man grofse Quantitäten Material an, so steigt die Temperatur so weit, dafs heftiges Sieden eintritt und alle Kohlensäure entweicht; man fügt in diesem Falle zu der erkaltenden Masse unter Umrühren $^1/_5$ pC. Natronbicarbonat hinzu, um die Porosität hervorzurufen.

Mangans. Kalk.

Delaurier (1) will mangans. Kalk im Grofsen durch Erhitzen von Kalkhydrat mit irgend einem Oxyde oder Fabrikationsrückständen von Mangan, welche zu feinem Pulver zertheilt wurden, unter Luftzutritt herstellen. Das Product soll unlöslich in Wasser sein, leichter gebildet werden, als die Verbindungen von Alkalien mit Mangansäure (welche wegen ihrer Schmelzbarkeit weniger rasch entstehen) und sehr geeignet sein zur Sauerstoffdarstellung durch Erhitzen sowohl, wie durch Zersetzung mit Säuren.

(1) Chem. News XX, 240 aus les Mondes, 4. November 1869.

Derselbe giebt später an (1), dafs der braune mangans. Kalk bei längerem Erhitzen an der Luft in schwarzen, leichter schmelzbaren übermangans. Kalk übergeht. Aus der Schmelze soll durch die Einwirkung von Schwefelsäure, welche bei weitem langsamer erfolgt, wie die auf das Pulver, Uebermangansäure abgeschieden und durch Destillation zwischen 60 und 70° isolirt werden können.

Eisenoxyd.

F. Gerhard (2) fand in dem nach Siebert's (3) Vorschrift dargestellten Eisenoxydsaccharat Ammoniak, und zwar auf 100 Th. trockener Substanz 1,05 Th. Beim Eintrocknen entweicht das Ammoniak und damit wird das Präparat unlöslich in alkalifreiem, jedoch nicht in alkalihaltigem Wasser. Sättigt man das Alkali einer solchen Lösung, so fällt das Saccharat vollständig nieder. Versuche ergaben, dafs 1 Aeq. Kali erforderlich ist um 1 Aeq. Eisenoxyd in Lösung zu halten. Hager schlägt deshalb vor, aus einer gewogenen Menge Eisenchlorid das Oxydhydrat zu fällen, auszuwaschen und nach Zusatz von etwas Ammoniak in Zuckersyrup unter Kochen zu lösen. Hierdurch liefse sich der Eisengehalt des Saccharates genau bemessen.

E. Lenfsen (4) untersuchte das sogenannte salpeters. Eisen des Handels, welches in grofsen Mengen für die Färberei der Seide und Baumwolle verbraucht wird. Das normale spec. Gewicht der schwarzbraunen, schweren, öligen Flüssigkeit ist 1,525 = 50° Bé. Die Analyse von drei verschiedenen Präparaten ergab :

(1) Chem. News XX, 263. (Die als Quelle angegebene Nummer der Compt. rend. enthält diese Arbeit nicht. *F. R.*) — (2) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 156 aus Pharm. Centralhalle 1869, 289; J. pharm. [4] XI, 236. — (3) Jahresber. f. 1868, 259. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 321; Zeitschr. Chem. 1870, 284; Chem. Centr. 1870, 532; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 156.

Eisenoxyd.

	a)	b)	c)
Eisenoxyd	18,8	20,10	18,04
Eisenoxydul	0,4	—	—
Schwefelsäure	23,3	19,74	21,69
Salzsäure	0,9	3,96	1,68
Salpetersäure	—	2,18	1,12
Wasser	56,6	54,02	57,47
	100,0	100,00	100,00.

Dieselben bestehen also der Hauptsache nach aus schwefels. Eisenoxyd und zwar aus variablen Gemischen von zweifach-basischem mit neutralem schwefels. Eisenoxyd. Die mit a) bezeichnete Probe enthält am Meisten basisches Salz und wurde in der Praxis allgemein für die beste geschätzt. Ihr entspricht ziemlich genau die rationelle Formel $2 Fe_2O_3 + 5 SO_3 + x$ aq. Eine kleine Menge von Eisenoxydulsalz (2 bis 3 pC.) veranlafst, dafs die schwerlösliche neutrale Oxydverbindung leicht löslich wird und verhindert dadurch das häufig vorkommende Erstarren der ganzen Masse. Da aber Eisenvitriol die Löslichkeit des basisch-schwefels. Eisenoxyds verringert und die Klärung der Flüssigkeit verzögert, worin basische Salze suspendirt sind, so darf derselbe erst zugesetzt werden, wenn die unvermeidliche Ausscheidung der letzteren erfolgt ist. Für die Darstellung hat sich folgendes Verhältnifs bewährt: 18 Pfund Wasser gemischt mit 6 Pfund SO_3 von 66° und 7 bis 8 Pfund NO_5 von 35° Bé., werden mit circa 38 Pfund Eisenvitriol versetzt. Letzterer darf nicht alaun- oder zinkvitriolhaltig sein und wird langsam, Anfangs in der Kälte, in die in einem Steintopf befindlichen Säuren eingetragen, bis ungelöste Krystalle den Boden bedecken. Dann wird im Wasserbade erwärmt, bis das Aufschäumen durch Stickoxydgas aufgehört hat (ohne Umrühren), eingedampft bis zu 55° Bé., mit Wasser verdünnt auf 50° und nun zum Klären hingestellt. Nach dem Absitzen des basischen Salzes kann eine kleine Menge Oxydul durch kurze Einwirkung von metallischem Eisen erzeugt werden.

F. Jean (1) schlägt vor, die Verwerthung der, bei der Fabrikation von Anilin-Violet und (Aldehyd)-Grün, sowie von Valeriansäure in grofsen Mengen entstehenden Chromalaunrückstände dadurch zu bewerkstelligen, dafs dieselben unter Zusatz von 3 Aeq. Kohle zur Rothgluth erhitzt werden. Die mit dem Chromoxyd verbundene Schwefelsäure wird zerlegt, schweflige Säure entweicht und kann in Wasser, Soda oder Schwefelnatrium (zur Hyposulfitdarstellung) aufgefangen werden. In der Thonretorte, welche zu dieser Operation diente, bleibt ein Gemenge von schwefels. Kali mit Chromoxyd zurück. Kochendes Wasser zieht aus diesem das Kalisalz aus und man erhält dasselbe durch Abdampfen und Krystallisiren in reinem Zustande. Das noch übrige Chromoxyd ist zu mattgrün, um als Farbe verwendet werden zu können, bietet aber ein vortreffliches Material für die Bichromatbereitung.

Chromalaun.

Werner (2) stellt neutrales essigs. Kupfer dadurch her, dafs Er 5 Th. fein gepulverten Kupfervitriol in $7^1/_2$ Th. gewöhnlichem Ammoniak löst und dann unter Erwärmen 10 Th. starken Essig zufügt. Man bewirkt die Abscheidung des gebildeten essigs. Kupfers durch Kochen und Umrühren, und kann durch Zusatz von mehr Essig zur Mutterlauge so viel Kupfersalz zum Auskrystallisiren bringen, dafs die Ausbeute gegen 4 Th. beträgt. Natürlich müssen die Krystalle vor dem Trocknen gut abgewaschen werden.

Essigs. Kupfer.

In einer durch den Handel bezogenen präparirten Bleiglätte wurden 18 pC. metallisches Blei, so wie gegen $^1/_4$ pC. schwefels. Bleioxyd dadurch gefunden, dafs dieselben beim Auflösen in verdünnter Essigsäure ungelöst

Bleiglätte.

(1) Monit. scientif. XI, 250; Compt. rend. LXVIII, 198; Bull. soc. chim. [2] XI, 427; J. pr. Chem. CVII, 187; Dingl. pol. J. CXCII, 52; Chem. News XIX, 101. — (2) Monit. scientif. XI, 496 aus Russ. Pharm. Zeitschr.; J. pharm. [4] X, 200.

Bleiglätte. blieben (1). Diefs veranlafste Chr. Rump (2), zwei Proben beste deutsche und englische Glätte zu prüfen. Er erhielt aus diesen jedoch nur 0,9 pC. Metall.

A. Vogel (3) wies in käuflicher, sehr fein gemahlener Glätte 6,1 pC. metallisches Blei nach und machte darauf aufmerksam, dafs diese Beimengung bei Heizwerthbestimmungen nach Berthier's Methode nicht aufser Acht gelassen werden darf. Durch Schlämmen mit Wasser liefs sich der Bleigehalt auf 0,34 pC. verringern, durch Schlämmen mit Alkohol aber ganz entfernen.

G. C. Wittstein (4) fand in zwei Glättesorten, welche bei der Bleipflasterbereitung einen Regulus am Boden absetzten, 1,25 und 3,10 pC. Metall. Er schliefst hieraus, da Er früher nie eine Bleiabscheidung beobachtete, dafs die Hüttenleute gegenwärtig weniger Sorgfalt auf die Glättedarstellung verwenden, wie ehedem.

Mennige. K. v. Hauer (5) erhielt bei der Untersuchung von zwei Miniumproben aus der einen 21,21, aus der anderen 26,58 pC. Superoxyd. Die vorhandene Quantität desselben erscheint also grofs genug, wenn die Darstellung aus Bleiglätte geschah, da in dieser auch nach acht Feuern nur 26 pC. Superoxyd gebildet werden, während das aus Bleiweifs erzeugte Präparat schon nach drei Feuern 33,2 pC. enthält.

Kohlens. Blei. Bertsch (6) beschreibt ein basisches Bleicarbonat, $3(PbOCO_2) + PbOHO$, welches sich in den bleiernen Gasleitungsröhren des Parks in Baden bei Wien gebildet hat.

W. Artus (7) empfiehlt, die Menge Bleizucker, welche

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 294 aus Pharm. Centralhalle 1867, Nr. 49. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 395; Arch. Pharm. CLXXXIX, 204; N. Rep. Pharm. XVIII, 347. — (3) N. Rep. Pharm. XVIII, 22. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 579; Dingl. pol. J. CXCIV, 84; Chem. News XX, 249. — (5) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 431. — (6) Instit. 1869, 96. — (7) Dingl. pol. J. CXCII, 510 aus Vierteljahrsschr. f. technische Chemie IX, 262.

bei der Fabrikation von Bleiweifs nach englischer Methode zum Bleioxyd hinzugesetzt wird, von 1 auf $2^1/_2$ pC. zu erhöhen, da hierdurch ein weniger bleioxydhydrathaltiges Product von weit gröfserer Deckkraft erzielt wird. Kohlens. Blei.

W. Baker (1) ermittelte, dafs die bräunliche Farbe, welche nach holländischer Methode dargestelltes Bleiweifs öfter zeigt, von fein zertheiltem Silber herrührt. Die Analyse eines rein weifsen Präparats ergab 0,0050 CuO, 0,0022 FeO, eine Spur NiO und 0,0005 Ag, die eines bräunlichen 0,0060 CuO, 0,0022 FeO, 0,0013 NiO und 0,0058 Ag in 100. Als zu dem Blei, welches das weifse Product geliefert hatte, eine kleine Menge Silber hinzugesetzt wurde, zeigte das daraus erhaltene Bleiweifs in einer Reihe von Versuchen die bräunliche Farbe. Diese wurde nach Zugabe kleiner Mengen von Arsen oder Antimon matt purpurroth. Das Silber mufs als Metall vorhanden sein, da sein Oxyd sowohl, wie das kohlens. Salz bei der Temperatur gährender Gerberlohe zersetzt werden und da ferner eine Mischung von kohlens. Silber und Bleiweifs erst beim Erhitzen die bräunliche Farbe annimmt. Auch zeigen Silberphotographien und zehnmal von polirtem Silber reflectirtes Licht denselben röthlichen Ton.

G. Tissandier (2) fand in drei Proben von käuflichem Bleiweifs :

	a)	b)	c)
Kohlens. Bleioxyd	85,25	73,17	44,33
Zinkoxyd	—	2,12	5,30
Schwefels. Baryt	10,12	19,50	40,25
Kohlens. Kalk	4,63	—	10,12
Thon	—	5,21	—
	1000,00	100,00	100,00.

Er erwähnt ferner, dafs Er eine fertige Anstrichfarbe untersucht habe, welche als Bleiweifs mit Oel abgerieben

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 344; Chem. News XIX, 239; Dingl. pol. J. CXCIII, 435. — (2) Monit. scientif. XI, 312.

geliefert wurde, aber nur Kreide, schwefels. Baryt und Seifenwasser enthielt.

Basisch-salpeters. Wismuth.

Redwood (1) beobachtete öfter Verfälschungen des basisch-salpeters. Wismuths mit phosphors. Kalk, ebenso Landerer (2) und Roussin (3), welch letzterer in einem Fall 28 pC. der Beimengung nachwies, während der erstere einmal 11, ein anderes Mal 40 pC. fand.

C. Lemoine (4) glaubt, dafs das häufig im basisch-salpeters. Wismuth vorkommende Oxychlorid, welches meistens etwa 5 pC. des Ganzen ausmacht, von dem Salzsäuregehalt der käuflichen Salpetersäure herrührt. Doch finden sich auch gröfsere Mengen und diese werden durch betrügerische Fällung der Mutterlauge mit Salzsäure oder Kochsalz erzeugt. Ein Theil des Chlorgehalts kann aber ferner aus dem Waschwasser stammen, wenn dieses Chloralkalien enthält.

Brechweinstein.

Chr. Rump (5) erhitzt zur Darstellung von Brechweinstein Sehwefelantimon mit $4^1/_2$ Th. Salzsäure, welche mit $1^1/_2$ pC. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. versetzt wurde, giefst die noch warme Lösung von dem ungelösten Rest ab, läfst erkalten, um Chlorblei und Spuren Schwefel aus derselben zu entfernen und fällt nun direct mit überschüssigem Wasser. (Dampft man zuvor die Antimonlösung ab, so entsteht Antimonsäure, welche sich dem abgeschiedenen Oxychlorid als unlöslicher Körper beimengt.) Das ausgewaschene Algarothpulver wird durch abwechselndes Behandeln mit saurem und neutralem weins. Kali (welches die freiwerdende Salzsäure bindet) in Brechweinstein umgewandelt, und schliefslich mit einem kleinen Ueberschufs

(1) Chem. News XVIII, 74; Bull. soc. chim. [2] XI, 90; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 24; J. pharm. [4] X, 359. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 551. — (3) J. pharm. [4] VII, 180. — (4) J. pharm. [4] IX, 357. — (5) Arch. Pharm. CLXXXIX, 207; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 219; J. pharm. [4] XI, 404; Monit. scientif. XII, 137.

von Antimonoxyd erwärmt, filtrirt und krystallisirt. Man umgeht so die Zersetzung des basischen Chlorantimons durch Natron und hat nie mit schwer löslich gewordenem Oxyd zu arbeiten.

Salpeters. Silber.

R. Palm (1) gewinnt reines salpeters. Silber aus kupferhaltiger Lösung (nach dem Eindampfen derselben bis zur Consistenz eines dicken Oels) durch Zusatz von reiner concentrirter Salpetersäure. Bei Anwendung von 3 bis 4 Th. Säure von 1,25 spec. Gewicht auf 1 Th. concentrirter Metalllösung fällt alles Silbersalz in krystallinischem Zustande aus und kann durch zwei- bis dreimaliges Auswaschen mit jener Säure völlig kupferfrei erhalten werden.

Schiefspulver, Spreng- und Zündmaterialien. Pulverrückstände.

N. Fedorow (2) fand, im Widerspruch mit den Angaben v. Karolyi's (3) und in Uebereinstimmung mit den Vermuthungen Craig's (4), dafs die Verbrennungsproducte gewöhnlichen Schiefspulvers von der Art der Verbrennung desselben abhängig sind. Die Pulverrückstände wurden durch Abfeuern einer in eine 4 Fufs lange Glasröhre eingefügten Pistole und einer kupfernen neunpfünder Kanone bereitet.

Zusammensetzung des Pulvers		und der Kohle im Pulver :	
$KONO_5$	74,175	C	72,5
C	14,835	H	2,9
S	9,890	O	22,3
HO	1,100	Asche	2,3
	100,000		100,0.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 4?1; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 150; Zeitschr. anal. Chem. IX, 385; Chem. News XX, 203; Monit. scientif. XII, 135. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 12; Zeitschr. anal. Chem. IX, 127; Bull. soc. chim. [2] XII, 161. — (3) Jahresber. f. 1863, 743. — (4) Jahresber. f. 1861, 900.

Pulverrückstände.

Zusammensetzung des auf 100 Th. Trockensubstanz berechneten Pulverrückstandes :

	Aus der Pistole, blind geladen mit				Vom Kanonenschufs mit	
	0,75 Grm.		1,5 Grm.		3 russ. Pfund Ladung	
$KOSO_3$	48,25	47,61	40,83	43,28	15,00	15,15
$KOCO_2$	23,44	24,13	30,96	31,90	37,00	36,20
KOS_2O_2	16,53	17,03	19,32	17,74	8,28	7,44
KS	0,97	0,54	2,49	1,67	38,18	39,55
$KONO_5$	5,81	5,66	2,79	1,73	—	—
KC_2NS_2	0,54	0,54	0,56	0,56	0,33	0,33
S	0,38	4,49	3,05	0,22	0,09	0,09
C	4,08			2,90	—	1,02
Sand, CuO	—	—	—	—	0,82	0,22
NH_4OCO_2		Spuren			—	—

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs bei Vergröfserung der Ladung eine vollständigere Zersetzung des Pulvers eintritt. Je höher der Druck bei der Verpuffung ist, desto weniger unzersetztes Pulver befindet sich im Rückstand, desto mehr enthält letzterer an KS und $KOCO_2$. In gleichem Mafse verringert sich der Gehalt an $KOSO_3$ und bei hohem Druck nimmt auch die Menge von KOS_2O_2 ab. Wie eine Vermehrung des Drucks wirkt auch eine Verlangsamung der Verbrennung; eine blinde Ladung mit 1,5 Grm. eines Gemenges von 100 Th. Pulvermehl und 0,5 Th. Stearinsäure gab einen Rückstand, der 31,57 $KOSO_3$, 39,03 $KOCO_2$, 22,25 KOS_2O_2, 2,01 KS, 0,74 KC_2NS_2 4,02 C und 0,32 S enthielt.

Bei den Versuchen mit der Kanone lieferten 100 Th. wasserfreien Pulvers 49,61 Th. trockenen Rückstand. Hieraus läfst sich durch Rechnung finden, dafs in diesem Fall aus 1 Grm. Pulver 0,039 Grm. Wasserdampf und 258,7 CC. Gase (82,6 CC. N, 162,1 CC. CO_2, 14 CC. SO_2 und O) entstehen. Fast aller Kohlenstoff geht in CO_2 über und es wird folglich beim Verbrennen unter Druck die Temperatur eine höhere sein, als beim Verbrennen kleiner Mengen unter gewöhnlichen Bedingungen.

Pulverrückstände.

Fedorow nimmt, im Gegensatz zu Bunsen und Schischkoff (1) an, dafs beim Verbrennen des Pulvers mehrere aufeinanderfolgende Reactionen stattfinden. Er drückt diese durch folgende Formeln aus :

$$\text{I.}\quad KONO_5 + S + C = KOSO_3 + N + CO_2 \quad \text{und}$$
$$\text{II.}\quad 2\,KOSO_3 + 2\,C = KOS_2O_2 + KOCO_2 + CO_2.$$

Enthält das Pulver weniger Schwefel, wie z. B. das russische, so bildet sich in I. neben $KOSO_3$ auch $KOCO_2$. Diefs wäre der Vorgang beim Verpuffen im offenen Rohr; beim Verbrennen unter Druck wirkt die noch freie Kohle weiter reducirend ein :

$$\text{III.}\quad 2\,KOS_2O_2 + 3\,C = 3\,CO_2 + 2\,KS + 2\,S \quad \text{und}$$
$$\text{IV.}\quad 4\,S + 4\,KOCO_2 = KOSO_3 + 3\,KS + 4\,CO_2.$$

Aus der Zusammensetzung des benutzten Pulvers ergiebt sich, dafs nach I. 100 Th. im ersten Moment 67,9 Th. Rückstand mit 80 pC. $KOSO_3$ und 12 $KOCO_2$ liefern müssen. In Analyse 5 wurden aber nur 15 pC. $KOSO_3$ gefunden, demnach waren zersetzt 65 pC. $KOSO_3$. Nach Gleichung II. entsprechen diese 25,8 pC. $KOCO_2$. Werden die nach I. gebildeten 12 pC. hinzuaddirt, so ergiebt sich im Ganzen ein Gehalt von 37,8 pC., während der directe Versuch 37,0 pC. $KOCO_2$ lieferte.

N. Fedorow (2) macht ferner darauf aufmerksam, dafs die Grundlage von Werther's (3) Methode der Analyse von Pulverrückständen eine irrige ist, da bei der Zerlegung des unterschwefligs. Salzes mit Silberlösung Säure frei wird (nach der Gleichung $KOS_2O_2 + AgONO_5 = AgS + KOSO_3 + NO_5$), welche die Bildung von kohlens. Silber verhindert.

Pulvergase als Motor.

Th. Shaw (4) benutzt Schiefspulver als Betriebsmittel für Hämmer und Rammen.

(1) Jahresber. f. 1857, 626. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 16. — (3) Jahresber. f. 1852, 718. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 356 aus Journal of the Franklin Institute, April 1869, 217.

Pikrinsäurehaltiges Pulver.

A. Payen (1) berichtet über neue von Designolle erfundene Schiefs- und Sprengpulver. Diese werden mit pikrins. Kali fabricirt und sollen folgende Vortheile darbieten : 1) Vermehrung der ballistischen Kraft, ohne Vermehrung der Sprengkraft; 2) Regulirbarkeit der Wirkungen des Pulvers zwischen den Grenzen 1 und 10 und damit 3) auch der Verbrennungsgeschwindigkeit, ohne 4) die Nothwendigkeit einer Abänderung der Fabrikationsmethode; 5) Regelmäfsigkeit der Wirkungsweise (die Projectile haben stets dieselbe Anfangsgeschwindigkeit von 1 bis nahe 2 Meter); 6) Entbehrlichkeit des Schwefels, also Vermeidung der bei der Verbrennung gewöhnlichen Pulvers auftretenden Schwefelkaliumdämpfe; 7) Unschädlichkeit den Metallen gegenüber; 8) fast vollständige Vermeidung des Pulverrauches, welcher bei dem neuen Pulver aus Wasserdampf mit mehr oder weniger kohlens. Kali und Aetzkali besteht.

Designolle stellte durch Untersuchungen fest, dafs das pikrins. Kali an freier Luft unter Bildung von Blausäure und Stickstoffoxyd verbrennt, nach der Formel :

$$C_{12}H_2\,3\,NO_4O + KO = N + NO_2 + 4\,CO_2 + HC_2N + HO + KOCO_2 + 5\,C.$$

Bei der Verbrennung im geschlossenen Gefäfse findet jedoch die Zersetzung in anderer Weise statt; Er fand, dafs dieser Procefs durch die Formel :

$$C_{12}H_2\,3\,NO_4O + KO = 3\,N + 5\,CO_2 + 2\,HO + O + KOCO_2 + 6\,C$$

ausgedrückt wird. Letztere bildet nun die Grundlage für die Mischung der Pulversätze. Soll Sprengpulver dargestellt werden, so wird dem pikrins. Kali Kalisalpeter zugesetzt; Musketen- und Geschützpulver erhält aufserdem eine Beimengung von Kohle. Die Bestandtheile werden unter Zugabe einer nach der Natur des Gemenges von 6 bis 14 pC. variirenden Wassermenge in Stampfmühlen

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 67 aus Bull. de la soc. d'encourag., December 1868, 714; Chem. News XIX, 159.

gepulvert und dann mittelst einer hydraulischen Presse verdichtet. Je nach der zu erzielenden Verbrennungsgeschwindigkeit (welche im umgekehrten Verhältnifs zum Druck steht) wird hierbei ein Druck von 30000 bis 100000 Kil. angewendet. Darauf ist der Satz mittelst einer besonderen Maschine zu körnen, zu sieben und nach dem üblichen Verfahren zu poliren und zu trocknen. Der Erfahrung zufolge darf man für Musketenpulver nicht über 20 pC. pikrins. Kali nehmen, für Kanonenpulver aber je nach der beabsichtigten langsameren oder schnelleren Wirkung nur 8 bis 15 pC.

Pikrinsäurehaltiges Pulver.

J. Casthellaz hat das Verfahren der Darstellung von Pikrinsäure vervollkommnet und erzeugt reines pikrins. Kali zu so billigem Preise, dafs das neue Pulver nicht merklich höher zu stehen kommt, als das gewöhnliche. Derselbe liefert ferner in Gemeinschaft mit Designolle verschiedene Sätze zu Buntfeuern, z. B. zu goldgelben Feuergarben ein Gemisch aus gleichen Theilen pikrins. Ammoniak und pikrins. Eisen, zu Grünfeuer aus 48 Th. pikrins. Ammoniak und 52 Th. salpeters. Baryt, zu Rothfeuer aus 54 Th. pikrins. Ammoniak und 46 Th. salpeters. Strontian.

A. Jouglet (1) wiederholt mit grofser Weitschweifigkeit die von Payen angegebenen Thatsachen und fügt eine Besprechung von Versuchen, welche mit Designolle's Sprengpulver angestellt wurden, hinzu. Nach diesen sollen 60 Grm. desselben 350 Grm. von gewöhnlichem Pulver an Kraft gleichkommen und zudem eine Kostenverminderung von 68 pC. erzielen lassen.

Brugère (2) bringt ein aus 54 Th. pikrins. Ammoniak und 46 Th. Salpeter bestehendes Schiefspulver in

(1) Monit. scientif. XI, 657. — (2) Compt. rend. LXIX, 716; Monit. scientif. XI, 1009; Instit. 1869, 297, 324; J. pharm. [4] XI, 39; Bull. soc. chim. [2] XII, 495; Zeitschr. Chem. 1869, 667; Dingl. pol. J. CXCIV, 499; Chem. Centr. 1870, 303; Chem. News XX, 165.

Pikrinsäurehaltiges Pulver.

Vorschlag. Dieses soll eben so viel Rückstand lassen, wie das gewöhnliche, aber $2^1/_2$mal so viel Gas liefern, wie jenes. Als Vorzüge desselben werden noch besonders hervorgehoben die regelmäfsigen Wirkungen, welche nur von der vollkommenen Reinheit der beiden leicht krystallisirbaren Bestandtheile abhängig sind, und die geringe Fähigkeit, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen. Eine Mischung von 25 Th. pikrins. Ammoniak, 67 Th. salpeters. Baryt und 8 Th. Schwefel wird als langsam brennendes bengalisches Feuer für Beleuchtungen empfohlen, da sie wenig Rauch und gar keinen Geruch geben soll.

Poggiale (1) berichtet über eine furchtbare Explosion, welche am 16. März 1869 in dem Hause des Fabrikanten Fontaine am Sorbonneplatz in Paris durch pikrins. Kali verursacht wurde. Er benutzt diesen Anlafs zu einer Beschreibung der Pikrinsäure, ihres Kalisalzes und der Darstellung beider.

Auch J. Casthellaz (2) hat sich durch obigen Unglücksfall bestimmen lassen, das über die Verbindungen der Pikrinsäure mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt, Magnesia, Eisen u. s. w. Bekannte zusammenzustellen. Er erwähnt, dafs das leicht lösliche Kalksalz zur Reinigung der rohen Säure dient, da ein Ueberschufs von Kalk die Unreinigkeiten (Oele und unvollständig nitrirte Substanzen) niederschlägt. Aus der Lösung wird die Säure durch Salzsäure gefällt, oder direct in pikrins. Kali durch Umsetzung mit Chlorkalium übergeführt.

Farbige Lichter.

Harder (3) theilt Erfahrungen mit über die zweckmäfsigste Zusammensetzung von Gemischen zur Erzeugung von farbigen Lichtern und Sternen. Er giebt folgende Mengenverhältnisse an :

(1) J. pharm. [4] IX, 247. — (2) Monit. scientif. XI, 305; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 220. — (3) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 52.

Für weifses Licht 8 $KONO_5$, 2 S, 2 Sb; für rothes 20 $SrONO_5$, 5 $KOClO_5$, 6½ S, 1 Kohle; für blaues 9 $KOClO_5$, 3 S, 3 Bergblau; für gelbes 24 $NaONO_5$, 8 Sb, 6 S, 1 Kohle; für grünes 20 $BaONO_5$, 18 $KOClO_5$, 10 S; für violettes 4 $SrONO_5$, 9 $KOClO_5$, 5 S, 1 Bergblau, 1 Kalomel; für weifse Sterne 9 $KONO_5$, 3 S, 2 Sb; für rothe 20 $SrONO_5$, 12 $KOClO_5$, 11 S, 2 Kohle, 2 Sb, 1 Mastix; für blaue 20 $KOClO_5$, 14 Bergblau, 12 S, 1 Mastix; für gelbe 20 $KOClO_5$, 10 NaO, 2 CO_2, 5 S, 1 Mastix; für grüne 12 $BaONO_5$, 28 $KOClO_5$, 15 S, 1 Mastix; für violette 9 $KOClO_5$, 4 $SrONO_5$, 6 S, 1 Bergblau, 1 Kalomel, 1 Mastix. Die Ingredienzien für Sterne sind unter Mitanwendung von Weingeist zu mischen.

Zündung durch Inductionsfunken.

R. Böttger (1) fand, dafs knalls. Silberoxyd, Acetylensilber und ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen chlors. Kali und Schwefelantimon sehr leicht durch den Inductionsfunken zum Explodiren gebracht werden. Er empfiehlt letzteres als Zündkraut für Sprengungen.

Füllung für Granaten.

Giedymin (2) schlägt vor, Sprenggeschosse mit einer Mischung aus 2 Th. chlors. Kali, 1 Th. Schwefel und kleinen Quarzstücken zu füllen. Letztere sollen beim Aufprallen der Kugel auf feste Gegenstände durch ihren Zusammenstofs die Explosion hervorrufen.

Nitroglycerin.

G. M. Mowbray (3) läfst zur Darstellung von Nitroglycerin im Grofsen Glycerin in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure tröpfeln, welches mit Eis und Kochsalz gekühlt wird. Er benutzt hierbei kalte Luft, welche durch Glasröhren in die Flüssigkeit tritt, zum Umrühren derselben. Die Luft wird comprimirt und durch theilweise Expansion kühl erhalten; sie trägt zur Kühlung der Mischung bei und verjagt zugleich die auftretenden Säuredämpfe. Dadurch soll ein Präparat erhalten werden,

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 26. — (2) Monit. scientif. XI, 344. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 172 aus Engineering, October 1868, 376; Bull. soc. chim. [2] XII, 344.

Nitroglycerin. dessen Eigenschaften von denen des gewöhnlichen abweichen. Während nämlich das letztere sich beim Gefrieren ausdehnt, soll das erstere sein Volumen hierbei um $^1/_{24}$ verringern. Auch werden die Arbeiter bei Sprengungen von den Dämpfen des ersteren nur wenig belästigt, während das käufliche heftiges Kopfweh veranlafste. 42 Pfund Glycerin liefern Mowbray 94 Pfund vollkommen farbloses Nitroglycerin. Versuche ergaben, dafs das letztere in gefrorenem Zustande nicht zum Explodiren gebracht werden kann.

M. v. Wolfskron (1) berichtet über Experimente, welche die Ungefährlichkeit des Nobel'schen Dynamits (2) darthun, da sie ergeben, dafs damit gefüllte Patronen weder durch heftigen Stofs, noch durch Erhitzen oder Anzünden explodiren.

P. Bolley, C. Pestalozzi und A. Kundt (3) kommen nach ausgedehnten Versuchen zu demselben Schlufs. Sie verlangen aber, dafs der Dynamit nicht in metallenen oder sonst sehr festen Behältern hermetisch eingeschlossen werde, da derselbe sowohl beim Erhitzen in einer dicht verschraubten oder nur mit Kork verschlossenen Messinghülse, wie auch durch intensiven Stofs, wenn er sich zwischen zwei metallenen Körpern befindet, explodirt. Aus 100 Th. Dynamit liefsen sich mit starkem Alkohol 76,6 Th. Nitroglycerin ausziehen; der Rückstand, wesentlich aus Kieselsäure bestehend, erwies sich als Kieselguhr mit vorwaltenden Panzern von Süfswasseralgen.

Flüssiges Feuer. J. Nicklès (4) giebt eine Zusammenstellung der Substanzen, welchen der Name flüssiges oder griechisches Feuer gegeben wurde. Er behandelt neben der bekannten,

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 174 aus Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1869, Nr. 13. — (2) Jahresber. f. 1868, 937. — (3) Dingl. pol. J. CXCIII, 490 aus Schweiz. pol. Zeitschr. 1869, XIV, 89. — (4) J. pharm. [4] IX, 454; Monit. scientif. XI, 354; Chem. News XIX, 190.

sich beim Stehen an der Luft entzündenden Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche seit dem amerikanischen Kriege als Fenier-Feuer bezeichnet wird, besonders ein neues Präparat, welches Er Lothringer-Feuer nennt. Dasselbe wird durch Vermischen von Chlorschwefel mit der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhalten und besitzt die Eigenthümlichkeit, auf Ammoniakzusatz unter Bildung dichter rother Dämpfe zu verbrennen. Eine ungefährliche Zersetzung dieser Mischung läfst sich durch Schütteln derselben mit schwefels. Kupfer oder alkalischer Bleilösung herbeiführen.

Zündhölzchen.

H. Howse (1) will das Fortglimmen von Zündhölzchen, welches nach dem Verlöschen der Flamme noch einige Zeit fortdauert und deshalb Feuersgefahr darbietet, dadurch verhindern, dafs Er die Holzstäbchen vor dem Tauchen mit einer Lösung von Alaun, Bittersalz, Salmiak, wolframs., kiesels., bors., schwefels. oder phosphors. Natron imprägnirt.

W. Jettel (2) bespricht die Wichtigkeit phosphorfreier Zündmassen, sowohl für die Fabrikation, wie für den Gebrauch, und die Anforderungen, welche an dieselben gestellt werden. Er schliefst aus der Untersuchung (3) der bis jetzt vorgeschlagenen Mischungen, dafs gut und leicht zündende Massen für amorphe Flächen 35 bis 38 pC. Sauerstoff enthalten müssen, und giebt alsdann folgende Uebersicht über die Zusammensetzung derselben : 1) Der

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 93 aus Armengaud's Génie industriel, Mai 1869, 264. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 369; Chem. Centr. 1869, 525. — (3) Nach Jettel besteht eine der schwedischen ähnliche Masse aus 4 $KOClO_5$, 1 S, 0,4 KO, 2 CrO_3; die der englischen Mennous entweder aus 2 $KOClO_5$, 1 Holzkohle, oder aus 1 $KOClO_5$, 1 S; eine von H. Wagner (Jahresber. f. 1867, 912) angegebene aus 11 $KOClO_5$, 1,5 Schwefelkies, 1 Braunstein; die von Canouil aus 7 $KOClO_5$, 2 $PbONO_5$, 2 KO, 2 CrO_3, 1 S; die von F. L. Lutz in Blaubeuren, welche sich schwer entzündet und der Verbesserung bedarf, aus 8 $KOClO_5$, 8 $PbONO_5$, 8 SbS_3 und 0,5 KO, 2 CrO_3.

Zündhölzchen.

Hauptbestandtheil ist chlors. Kali (in den meisten Fällen über 60 pC.); 2) aufser diesem sind in den meisten Massen noch andere sauerstoffabgebende Substanzen vorhanden; 3) der dritte Bestandtheil ist freier Schwefel (circa 25 pC. von der Menge des chlors. Kali's) oder ein Mehrfach-Schwefelmetall; 4) Glaspulver, Sand, Umbra u. s. w. werden als Zusätze angewendet, welche die Explosion verlangsamen; 5) die Menge der Verdickungsmittel darf nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ von der Gesammtmenge der Sauerstoff abgebenden Sätze betragen. Die Masse darf ferner, als Köpfchen aufgetragen, nie so, wie die gewöhnliche Phosphormasse glänzen, da diefs durch zu rasches Trocknen (bei sonst richtiger Mischung) bedingt wird und Explosion beim Anreiben veranlafst.

Mörtel, Cement, Thon, Glas.

Hydraulischer Kalk.

H. de Villeneuve-Flayosc (1) empfiehlt ein eigenthümliches Verfahren der Behandlung hydraulischer Kalke, welches sich bei französischen Staatsbauten verschiedenster Art aufserordentlich bewährt hat. Dasselbe besteht darin, dafs der gebrannte Kalk mit der gröfsten Wassermenge, welche er zu absorbiren vermag, übergossen und dann in Haufen gebracht wird, in denen er mindestens 8 Tage liegen bleibt, damit die Klumpen vollständig zerfallen können. Darauf wird derselbe durch Sieben von den unvollkommen gebrannten Stücken geschieden. Die Maschen des dazu dienenden Drahtgewebes dürfen nicht über $^1/_2$ Millimeter Durchmesser haben, da die Feinheit des Pulvers wesentlich die Güte des damit erzeugten Mörtels bedingt. Bei der Aufbewahrung desselben mufs dichtes

(1) Compt. rend. LXVIII, 389; Monit. scientif. XI, 237; Dingl. pol. J. CXCII, 220.

Hydraulischer Kalk.

Aufhäufen vermieden werden, da sonst die Kohlensäure der Luft ein Zusammenbacken veranlafst; auch durch Verpackung in Fässern würde die Dichtigkeit zu grofs werden. Sie geschieht am Besten in lockeren Haufen, welche durch Schuppen gegen Regen geschützt werden. Vielfache Erfahrung zeigt, dafs das Kalkpulver auf diese Weise seine ausgezeichneten Eigenschaften Jahre lang conservirt. Die von demselben gebotenen Vortheile sind besonders volle 25 pC. betragende Materialersparnifs, Beschleunigung des Erhärtens, Beseitigung der mit dem Kalklöschen an Ort und Stelle verbundenen Uebelstände, Leichtigkeit des Transports und zuverlässige Conservirung grofser Vorräthe. Auch lassen sich zu stark oder zu schwach gebrannte Stücke durch Einwirkung feuchter Luft oder durch Bespritzen mit Wasser allmälig löschen, sieben und dann dem Pulver beimengen.

K. v. Hauer (1) giebt die Analyse zweier Mörtelproben, von welchen die eine a) aus Wien, die andere b) von einer nicht näher angegebenen Localität Niederösterreichs stammt, und zweier hydraulischen Kalke c) und d) aus Zlabings :

	a)	b)		c)	d)
Quarzsand u. Thon	56,4	50,2	Kiesels. Thon (unlösl.)	45,8	27,7
CaOHO u. $CaOCO_2$	43,1	49,3	Lösl. Al_2O_3 u. Fe_2O_3	1,2	0,6
$MgOCO_2$	Spur	0,2	$CaOCO_2$	48,0	67,2
			$MgOCO_2$	4,6	3,8
			Feuchtigkeit, Alkalien	0,9	0,7.

Cement.

L. Kofler (2) veröffentlicht Untersuchungen über Cementsteine und Cemente, aus welchen wir nur einige Analysen herausnehmen können.

1) Ist Kalkmergel aus der Frutz bei Röthis in Vorarlberg, von krystallinischem Bruch, welcher einen mäfsig guten hydraulischen Kalk 1a) liefert;

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. XIX, 428, 429. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 67.

Cement.

2) Kalkmergel aus dem Kremsthale bei Kirchdorf in Oberösterreich; giebt einen vorzüglichen Cement, Probe 2a) ist ein Jahr alt, 2b) frisch gebrannt;

3) Kalkmergel von Hallein; 3a) daraus dargestellter guter Cement;

4) und 5) Kalkmergel von Kufstein in Tyrol aus den Brüchen von Saulick, 4a) Cement daraus gut, 4b) schlecht gebrannt;

6) ebendaher aus den Brüchen von Kink, 6a) Cement aus demselben;

7) Thonmergel von Staudach in Bayern, 7a) Cement aus demselben;

8) Thonmergel von Blaichach bei Immenstadt, 8a) Cement aus demselben.

Die beiden letzteren Cemente sollen nur in Vermischung mit anderen brauchbar sein.

In Salzsäure lösl. Bestandtheile :	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
$CaOCO_2$	72,34	68,89	71,82	68,36	61,63	66,02	50,04	44,25
$MgOCO_2$	1,35	0,90	1,87	1,05	1,05	4,18	0,70	1,13
$FeOCO_2$	2,39	2,16	2,32	4,97	7,47	2,77	7,89	8,82
Al_2O_3	1,55	1,74	2,23	2,02	1,43	1,26	2,17	1,70
$CaOSO_3$	1,64	1,50	0,52	1,10	1,60	1,72	2,29	2,09
HO	0,57	0,75	0,40	0,25	0,32	0,30	0,25	0,41
	79,84	75,94	79,16	77,75	73,50	76,25	63,34	58,70
Unlösliche Bestandtheile :								
SiO_2	17,32	19,46	15,86	16,83	20,29	17,90	24,87	34,77
Al_2O_3	2,25	3,71	3,88	3,70	4,50	4,50	7,73	4,18
MgO	0,03	0,18	0,42	0,30	0,47	0,32	2,89	0,29
KO	0,32	0,50	0,68	0,34	0,10	0,27	0,24	0,70
NaO	0,22	0,21	—	1,08	1,14	0,76	0,93	1,36
	20,16	24,06	20,84	22,25	26,50	23,25	36,66	41,30

	1a)	2a)	2b)	3a)	4a)	4b)	6a)	7a)	8a)
CaO	58,72	48,98	53,07	47,90	49,20	46,43	39,25	41,00	33,35
MgO	0,08	0,25	0,13	0,23	0,02	0,02	0,10	0,26	0,03
Al_2O_3 mit SiO_2	2,75	10,30	10,80	6,48	12,27	11,18	10,56	10,30	11,90
Fe_2O_3	1,40	2,60	2,60	2,70	2,40	2,90	2,80	2,84	2,70
SiO_2	28,44	23,65	26,64	21,37	24,10	23,00	22,52	30,34	42,51
CO_2	6,62	9,44	5,40	11,35	3,40	5,28	15,00	11,28	7,28

G. Leube jun. (1) analysirte den in Gerhausen bei Blaubeuren gebrochenen Kalkmergel, der zur Cementfabrikation dient, und zwar aus zwei verschiedenen Schichten stammende Proben. b und c ist die Zusammensetzung des in Säuren ungelöst bleibenden Thons von 1) und 2) nach dem Glühen desselben :

Cement.

	Schichte 1	Schichte 2		b Thon aus 1	c Thon aus 2
CaO	36,98	35.79	SiO_2	65,64	64,50
MgO	0,53	0,50	Al_2O_3	19,83	19,51
FeO	0,75	0,51	Fe_2O_3	9,91	12,00
MnO	0,08	0,05	Mn_2O_3	Spuren	Spuren
CO_2	25,92	28,94	MgO	2,98	2,59
HO u. Bitumen	3,20	3,19	KO+NaO	1,13	1,27
Thon	32,16	30,53		99,49	99,87.
	99,62	99,51			

G. Lindenmeyer (2) weist nach, dafs Cementmergel von Lenggries unweit Tölz an der Isar schon bei einer Temperatur Kohlensäure abgiebt, bei welcher reiner kohlens. Kalk noch nicht verändert wird. Er warnt deshalb vor Wasserbestimmungen durch Wägung der Gewichtsabnahme nach schwachem Erhitzen, und schliefst, da sich ein Gemenge von gefälltem kohlens. Kalk mit reiner Kieselsäure eben so verhält, dafs schon unter der Zersetzungstemperatur des ersteren beträchtliche Silicatbildung erfolgt. 4 bis 5 Aeq. Kalk machten in Seinen Versuchen 1 Aeq. Kieselsäure in schwacher Salzsäure löslich. Der erwähnte Mergel enthielt im lufttrockenen Zustande 36,84 CaO, 28,50 CO_2, 23,24 SiO_2, 4,30 Al_2O_3, 1,14 Fe_2O_3, 0,96 MgO, 1,48 KO, 1,00 HO im Exsiccator entweichend, 0,83 HO bei 110° und 0,62 HO beim Glühen austreibbar (Summe 98,91). Zehnprocentige Salzsäure löste 29,16 pC.

L. Gätschenberger (3) stellte Versuche mit einem

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 439. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 222; Chem. News XIX, 287. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 421; Chem. News XX, 58.

Cement. dolomitischen Mergel an, welcher unweit Heidelberg zu Tage kommt. Wenn man denselben bei einer Temperatur brennt, welche etwas unter 400° liegt, so verliert allein die Magnesia Kohlensäure, während der kohlens. Kalk unverändert bleibt. Man erhält ein Product von vorzüglichen hydraulischen Eigenschaften, da die Magnesia unter Wasser bei Gegenwart von kohlens. Kalk erhärtet. Ist aber Aetzkalk in gröfserer Menge vorhanden, so wird der Cement gewöhnlich rissig. Bei sehr hoher Temperatur, bei welcher die Steine stark sintern, verliert die Magnesia ihre hydraulischen Eigenschaften, spielt aber nun vermöge ihrer Verwandtschaft zur Kieselsäure eine ähnliche Rolle, wie der Kalk, und es entsteht ein Cement, der dem ersteren durch rasches und vorzügliches Erhärten überlegen ist. Derselbe enthält 44,22 CaO, 17,77 MgO, 3,07 Fe_2O_3, 5,75 Al_2O_3, 2,33 MnO, 4,72 KO + NaO, 22,14 SiO_2. Es scheint hiernach, dafs der Gehalt eines Cements an SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 geringer sein darf, wenn aufser Kalk beträchtliche Mengen Magnesia zugegen sind, als wenn ersterer allein vorhanden ist.

A. Schulatschenko (1) mischte 100 Th. reine, aus Wasserglas abgeschiedene Kieselsäure mit 50 Th. Kalk und brachte ein Drittel des Gemenges direct, ein anderes nach vorausgegangenem starkem Glühen und das letzte nach Erhitzung bis zum Schmelzen unter Wasser. Die beiden ersten Portionen verhielten sich wie Cement, die dritte erhärtete aber nicht mehr. Hieraus folgt also, dafs das Erhärten nicht nur bei auf nassem, sondern auch bei auf trockenem Wege gebildetem Silicat eintritt, dafs also Pettenkofer's (2) Ansicht, die Bildung eines Silicats auf trockenem Wege verhindere das Erhärten, nicht stich-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 14; Chem. News XIX, 191; Bull. soc. chim. [2] XI, 425; vgl. Jahresber. f. 1856, 796. — (2) Jahresber. f. 1849, 647.

haltig ist, und dafs das Todtbrennen der Cemente auf physikalische Gründe zurückgeführt werden mufs.

Künstliche Steine.

Die bereits früher erwähnte Fabrikation künstlicher Sandsteine von Ransome (1) ist jetzt ausführlich, besonders in Bezug auf die Herstellung von Mühlsteinen, beschrieben worden (2).

P. Eckhardt (3) liefs sich ein Verfahren patentiren, sehr harte künstliche Steine zu erzeugen. Er durchknetet Thon mit frischer Jauche, um ihn durch Lagern plastischer zu machen, mengt ihn, um Steine von dunkler Farbe zu erhalten, mit Pulver von Bohnerz, für helle Farben mit Feldspath, formt mit Hülfe starker hydraulischer Pressen und brennt in einem Ofen, dessen Flamme von oben nach unten geht, bis zum Eintritt der Sinterung.

Schutz der Steine gegen Cryptogamen.

E. Robert (4) beobachtete, dafs der Steinsockel von Bronzemonumenten völlig frei bleibt von Flechten, besonders von Lepra antiquitatis, welche die meisten im Freien aufgestellten Marmor- und Steinbildwerke im Laufe der Zeit mit einer grauen Hülle überzieht. Er leitet diese Erscheinung von der vergiftenden Wirkung des Kupfers der Bronze auf die Cryptogamen ab und schlägt deshalb vor, an geeigneten Stellen der Monumente, von welchen aus sich das Regenwasser über die Oberfläche derselben vertheilt, Kupfer- oder Bronzestücke einzusetzen. Auch sollen in manchen Fällen Kupfersalze angewendet werden können.

Kitt.

R. Böttger (5) stellt farbige, in sehr kurzer Zeit fest werdende Kitte durch Vermischen einer Natronwasser-

(1) Jahresber. f. 1857, 628. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 121 aus Engineering, August 1868, 143; Bull. soc. chim. [2] XII, 341. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 83 aus Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1868, 703. — (4) Compt. rend. LXIX, 492; Chem. News XX, 130, 250; Monit. scientif. XI, 1008 (hier räth Quesneville, die Statuen zeitweise mit verdünnter Phenylsäure zu waschen). — (5) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 80; N. Rep. Pharm. XIX, 497; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 119; J. pr. Chem. [2] II, 138.

glaslösung von 33° Bé. mit feiner Schlemmkreide unter Zusatz nachfolgender Stoffe her : Schwefelantimon für schwarzen polirbaren, Limatura ferri für grauschwarzen, Zinkstaub für grauen, durch Poliren weiſs und metallglänzend werdenden, kohlens. Kupferoxyd für hellgrünen, Chromoxyd für dunkelgrünen, Kobaltblau für blauen, Mennige für orangefarbenen, Zinnober für hochrothen und Carmin für violettrothen Kitt. Bei Weglassung der Farben ist der Kitt weiſs; werden gleiche Theile Schwefelantimon und Limatura ferri mit Wasserglas angerührt, so erhält man einen auſserordentlich festen schwarzen, aus Zinkstaub und Limatura ferri einen steinharten dunkelgrauen Kitt.

J. L. Friedrich (1) verstreicht Fugen an Leuchtgasretorten mit einer Mischung von Schwerspathpulver und flüssigem Wasserglas oder Boraxlösung. Werden $^2/_3$ Th. Thon zugesetzt, so steht die Masse gut in der Glühhitze, und dieſs ist auch mit einem Gemenge von Schwerspath und gestoſsenem weiſsem Glas der Fall.

Thon. E. Richters (2) giebt in Seiner im vorigen Jahre bereits erwähnten Arbeit (S. 940) über die Feuerbeständigkeit der Thone ein neues Verfahren zur Ermittelung derselben an. Dieſs beruht auf der Nachweisung, wie viel Thonerde wenig strengflüssigen, und wie viel Kieselsäure feuerbeständigen Thonen zugesetzt werden muſs, damit dieselben in bestimmten Hitzegraden (und zwar möglichst hohen) sich einem Normalthon vollkommen gleich verhalten. (Als Kriterium gilt, daſs die Proben nach zweistündigem Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Schmiedeeisens nur schwach glasirt erscheinen.) Der Grad der Feuerbeständigkeit soll durch die Zehnteltheile vom Gewicht eines Thons an Quarz oder Thonerde, die zur Erzeugung der Aehnlichkeit erforderlich sind, ausgedrückt, der Thonerdezusatz mit —, der Quarzzusatz mit + bezeichnet werden.

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 338 aus J. für Gasbeleuchtung, Juli 1869, 345. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 59, 150, 229.

Thon.

Als Ergebnisse von Versuchen nach dieser Methode wurden gefunden: 1) bei weifsem Thon von Saarau (Mittelschlesien) mit durchschnittlich 53 pC. abschlämmbarem Quarzsand, die Feuerbeständigkeit — 2 (derselbe diente zur Herstellung des Normalthons, indem ihm $^3/_{10}$ seines Gewichts reiner, aus Kryolith bei der Sodabereitung erhaltener Thonerde zugesetzt wurden); 2) bei demselben Thon nach dem Schlämmen + 2; 3) bei blauem Thon von Saarau + 2; 4) bei einem anderen blauen Thon eben daher ± bis — 1; 5) bei einem Thon von Valendar bei Coblenz — 1, (die drei letzteren liefsen sich wegen ihrer grofsen Cohäsion nicht schlämmen); 6) bei einem Thon von Mirow (Polen) mit 12,7 pC. Sand — 3; 7) von Grojece (Polen) mit 8,2 pC. Sand — 3 bis 4; 8) von Poremba (Polen) mit 29,03 pC. Sand — 4; 9) von Bielschowitz (Oberschlesien) mit 27,7 pC. Sand — 4; 10) von Czielze mit 15,94 pC. Sand — 5 bis 6; 11) von Tillendorf (Schlesien) mit 30,41 pC. Sand — 3; 12) bei weifsgrauem Thon von Comprachczütz mit 35,91 pC. Sand — 4 bis 5; 13) bei blauem Thon ebendaher mit 31,24 pC. Sand ∸ 6; 14) bei blauem Thon von Brieg mit 26,15 pC. Sand — 6; 15) bei weifsgrauem ebendaher mit 33,34 pC. Sand — 5; 16) bei thonigem Schlief von Mettkau (Schlesien) mit 74,81 pC. Sand verschieden nach der Feinheit des Pulvers.

Die Analyse der geprüften Thone ergab (da zum Sande auch das feine mit dem Thon sich abschlämmende Quarzpulver gerechnet wurde):

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
Al_2O_3	17,31	39,34	35,70	32,66	33,47	27,62	25,51	20,82
Fe_2O_3	0,56	1,28	1,01	3,23	4,60	1,87	2,18	1,94
CaO	—	—	Spur	0,50	0,93	0,56	0,48	0,51
MgO	—	—	—	—	0,67	0,73	1,15	0,64
KO	0,46	1,04	1,11	1,56	1,18	2,25	2,29	2,20
NaO	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO_2, gebund.	19,99	45,89	38,29	36,21	38,21	31,21	35,34	29,47
Sand	55,89	—	4,40	14,20	9,34	29,39	25,46	37,15
Wasser	5,70	12,95	19,49	11,64	11,81	6,27	6,87	6,17
	99,91	100,00	100,00	100,00	100,30	99,90	99,18	98,90

Thon.

	9)	10)	11)	12)	13)	14)	15)	16)
Al_2O_3	20,40	21,60	20,97	15,83	17,05	16,96	16,48	7,33
Fe_2O_3	2,98	5,69	1,35	1,86	3,60	3,70	2,58	1,80
CaO	0,34	0,34	—	Spur	0,79	0,98	0,74	0,07
MgO	0,61	0,74	0,15	0,41	1,08	1,22	0,98	—
KO	1,20	2,25	0,32	Spur	1,00	1,89	1,43	1,14
NaO	0,59	—	0,52	0,90	1,28	0,50	0,40	Spur
SiO_2, gebund.	32,14	32,68	27,31	23,05	23,65	21,14	22,32	10,84
Sand	35,68	30,51	42,20	50,61	45,10	48,31	50,16	76,01
Wasser	6,06	6,39	6,08	6,25	6,08	5,30	4,91	2,81
	100,00	100,20	98,90	98,91	99,63	100,00	100,00	100,00.

C. Bischof (1) erkennt zwar die Nützlichkeit der Methode von Richters an, zieht ihr jedoch die Seinige (Zusatz eines Normalgemenges von reiner Kieselsäure und Thonerde zum zu prüfenden Thon bis zur erreichten Unschmelzbarkeit bei einem bestimmten Hitzegrade) vor, weil Er dieselbe für genauer und sicherer ausführbar hält. Bezüglich der detaillirten Beschreibung und der angeschlossenen Classification der Thone, bei welcher aufser dem pyrometrischen Verhalten das Vorkommen, die Anwendung und die physikalischen Eigenschaften angegeben sind, müssen wir auf das Original verweisen.

K. v. Hauer (2) theilt Analysen mit : 1) von Kaolin aus Budweis; 2) von feuerfestem Thon von Rév im Biharer Comitat in Ungarn; 3) von feuerfestem Thon von Oberfucha in Niederösterreich (?); und 4) von Porcellanerde von Mahrenberg an der Drau :

	1)	2)	3)
SiO_2	48,6	60,3	67,0
Al_2O_3	43,0	28,0	20,6
Fe_2O_3 / MgO	Spur	—	—
CaO	—	0,5	0,2
Wasser	8,2	10,5	11,3
	99,8	99,3	99,1

	4)
Kiesels. Thon	87,6
Lösliche Thonerde	5,5
Eisenoxyd	Spur
Magnesia	2,1
Wasser	4,6
	99,8.

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 420; vgl. Jahresber. f. 1867, 919; f. 1865, 800; f. 1864, 773; f. 1863, 750; f. 1862, 141 u. f. 1861, 903. — (2) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 428, 430, 432.

Glasur.

H. Schwarz (1) erhielt bei der Analyse einer hellbraunen a) und einer dunkelbraunen b) englischen Steingutfarbe folgende Resultate :

a) 11,80 Cr_2O_3, 21,00 Fe_2O_3, 18,02 Al_2O_3, 50,80 ZnO;

b) 19,82 BaO, 11,07 Cr_2O_3, 7,70 Fe_2O_3, 2,30 Al_2O_3, 10,42 SiO_2, 5,47 SO_3, 8,81 CO_2, Alkali und Verlust.

W. Artus (2) stellt eine weifse Glasurmasse für Ofenkacheln her durch Calciniren von 6 Th. Blei und $3^1/_4$ Th. Zinn, Mischen der erhaltenen Oxyde mit 6 Th. geschlämmtem Sand, $^{96}/_{100}$ Th. calcinirter Soda, $^{40}/_{100}$ Th. Kochsalz und $^{38}/_{100}$ Th. eisenfreier Mennige. Das Gemenge wird in einem mit Kreide ausgestrichenen Thonnapfe geschmolzen und nach dem Erkalten aufs Feinste gemahlen.

F. Goppelsröder (3) untersuchte die weifse Glasur eiserner Gefäfse und fand in einem Falle Bleioxyd, in zwei anderen arsenige Säure in derselben. Doch wurde von diesen Substanzen selbst bei langem Kochen mit starkem Essig keine Spur aufgelöst.

Künstliche Edelsteine.

A. Gaudin (4) giebt an, dafs die Erzeugung künstlicher Edelsteine mit Thonerde allein nicht gelingt, weil diese bei genügend hoher Temperatur plötzlich flüssig wird und unter lebhaftem Sieden verdampft, beim Abkühlen aber entglast wird. Die Neigung zum Krystallisiren läfst sich durch Zusatz von Kieselsäure verhindern; diese vermindert jedoch die Härte des Products und veranlafst bei grofsen Zugaben das Steinigwerden desselben. Vor dem Knallgasgebläse kann dieses vermieden werden, aber es bilden sich Blasen, die oft nicht zu entfernen sind. Bei der Anwendung des Gebläses färben Nickel und Mangan immer orangegelb, Chrom im Reductionsfeuer grünlich-

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 396; Chem. Centr. 1869, 687; Chem. News XX, 12. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 511. — (3) Chem. Centr. 1869, 224; Dingl. pol. J. CXCII, 511; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 344. — (4) Compt. rend. LXIX, 1342; Instit. 1869, 409; Monit. scientif. XII, 101; Dingl. pol. J. CXCVI, 60; Chem. Centr. 1870, 68.

himmelblau, im Oxydationsfeuer dunkel, so zu sagen rauchgrün. Smaragdgrün kann nur durch besondere Behandlung mittelst Kupfer erzeugt werden.

Smalte. A. C. Oudemans jun. (1) fand in einer feurigen, Ultramarin ähnlichen Smalte 63,7 SiO_2, 2,7 PbO, 5,7 CoO, 20,1 KO, 4,0 Al_2O_3, 1,3 Fe_2O_3, 1,7 Wasser, jedoch keine Spur von NiO.

Glas. G. Bontemps (2) berichtet über Versuche, welche sowohl von Ihm, wie von Th. Gaffield (3) bezüglich der Farbenänderung des Glases im Sonnenlicht angestellt wurden. Diese ergaben, dafs die weifsesten Galssorten, welche mit Hülfe von krystallisirter Soda hergestellt sind, leichter und weiter verändert werden, als gewöhnliche, mit schwefels. Natron bereitete. Sie färben sich Anfangs gelb, dann zwiebelroth und endlich rein violett, während bläuliches Glas, Flint- und Krystallglas ganz unverändert bleiben, gewisse Sorten von grünlichem Glas aber eine hellere und mehr blaue Farbe erlangen. Diese Beobachtungen widersprechen der Annahme von Pelouze (4), dafs der Farbenwechsel durch die Bildung von Schwefelnatrium veranlafst werde, und machen es wahrscheinlich, dafs die im Glase vorhandenen Eisen- und Manganverbindungen sich am Licht allmälig oxydiren und dadurch die besprochene Erscheinung hervorrufen. Bontemps räth schliefslich den Spiegelfabrikanten, ihre Gläser schwach blau zu färben, um dadurch jeder Veränderung vorzubeugen.

Feil (5) hat nach einem (nicht angegebenen) Verfahren, durch welches die Schmelztiegel gegen die Einwirkung des Bleioxyds geschützt werden, schweres Flint-

(1) J. pr. Chem. CVI, 55; Dingl. pol. J. CXCII, 427. — (2) Compt. rend. LXIX, 1075; Instit. 1869, 370; Monit. scientif. XI, 1159; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 713; Dingl. pol. J. CXCV, 64; Chem. News XX, 273. — (3) Jahresber. f. 1867, 108; Dingl. pol. J. CXCI, 81; J. pr. Chem. CVIII, 356. — (4) Jahresber. f. 1867, 924. — (5) Compt. rend. LXIX, 1342; Instit. 1869, 409.

glas von vollkommener Reinheit in Massen von 50 bis 70 Pfund hergestellt. Er beabsichtigt mit Hülfe desselben das gewöhnliche Flintglas durch Kalk-, Baryt-, Blei- und Wismuth-Aluminate, das Crownglas durch Verbindungen von Thonerde mit Magnesia oder Magnesiasilicat zu ersetzen. Sein Verfahren erlaubt die Erzeugung künstlicher Edelsteine, welche an Glanz und Härte den natürlichen nur wenig nachstehen.

Glas.

D. M. Henderson (1) bespricht die Zusammensetzung und Fabrikation des zu den optischen Apparaten der Leuchtthürme verwendeten Glases. Er beschreibt besonders die Herstellung der ringförmigen Prismen mit Hülfe von $^5/_8$ Zoll starken Gufseisenformen, welche auf der Peripherie eines rotirenden Giefstisches stehen und solche Dimensionen haben, dafs von dem gegossenen Glase $^1/_8$ Zoll durch Schleifen weggenommen werden kann.

Jeanne (2) stellt barythaltiges Fenster- und Flaschenglas dar, welches sich durch seine Leichtschmelzbarkeit und Wohlfeilheit auszeichnet. Er giebt die Mischungsverhältnisse verschiedener Sätze an, welche jedoch grofse Differenzen in Bezug auf die für 100 Th. schwefels. Baryt zu verwendenden Mengen von schwefels. Natron und Sand zeigen. Die Härte des Glases soll durch Zusatz geringerer oder gröfserer Mengen von Kaolin beliebig gesteigert werden können.

E. Richters (3) veröffentlicht Erfahrungen über die Anwendung des bei der Bereitung von kohlens. Natron aus Kryolith erhaltenen Fluorcalciums statt des Kalkes zur Glasfabrikation. Er fand, dafs durch dieselbe sehr erhebliche Mengen (fast die Hälfte) Glaubersalz erspart werden

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 259 aus Engineering, November 1868, 485. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 259 aus Jacobsen's chem.-techn. Repertorium. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 301; Bull. soc. chim. [2] XII, 78.

Glas. können, ohne dafs Kohlenverbrauch, Schmelzdauer und Ausbeute eine Veränderung erleiden. Doch verbietet der Eisengehalt des künstlichen Flufsspathes die Einführung desselben in Sätze für weifses Glas.

H. E. Benrath (1) analysirte Kryolithglas (2) von der American hot-cast porcelain Company, welches in der mittleren Schicht milchweifs, an der Aufsen- und Innenfläche opalisirend bis durchsichtig, im Uebrigen gutem Glase sehr ähnlich ist und ein spec. Gewicht von 2,471 hat. Er fand 67,07 SiO_2, 10,99 Al_2O_3, 1,02 Fe_2O_3, 1,09 MnO, Spuren CaO und 19,83 NaO. Versuche im Glasofen ergaben, dafs ein Gemenge von 1 Th. Kryolith und 2 Th. Quarzsand leicht schmilzt und sich vollkommen läutert. Das erhaltene Glas war Anfangs vollkommen durchsichtig und blieb so auch bei rascher Abkühlung, während am Boden des Tiegels, wo die Glasschicht 5 Millimeter dick war, die Masse beim Abkühlen gänzlich in Milchglas überging. Das spec. Gewicht des blendendweifsen Glases war 2,373 und seine Analyse ergab 70,01 SiO_2, 10,78 Al_2O_3, 19,21 NaO. Die Bildung geht also nach der Gleichung

$$3\,NaFl,\ Al_2Fl_3 + 14\,SiO_2 = (3\,NaO,\ Al_2O_3,\ 11\,SiO_2) + 3\,SiFl_2$$

vor sich. Das Entweichen von Fluorsilicium wurde beim Erhitzen einer Probe der Mischung im Platintiegel über der Gebläselampe constatirt. Benrath macht auf die massenweise Entstehung desselben (74 Pfund aus 300 Pfund Gemenge) aufmerksam und empfiehlt dessen Umwandlung in Kieselflufssäure, welche zur Darstellung von Kalisalzen dienen kann, durch einfache Verbindung der gedeckten Schmelzhäfen mit Wasser enthaltenden Absorptionskammern. Das Weifswerden des heifs durchsichtigen Kryolithglases spricht (gegen die von Pelouze (3) angenommene ent-

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 239; Bull. soc. chim. [2] XII, 337; Chem. News XIX, 287. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 943. — (3) Jahresber. f. 1867, 923.

glasungswidrige Wirkung der Thonerde) dafür, dafs es bei dieser Erscheinung mehr auf die relativen Verhältnisse der Einzelbestandtheile, als auf die Art derselben ankommt.

Glas.

C. P. Williams (1) theilt das Durchschnittsresultat von fünf Analysen des Kryolithglases mit, nach welchen dasselbe aus 63,84 SiO_2, 7,86 Al_2O_3, 1,50 Fe_2O_3, 1,12 MnO, 6,99 ZnO, 1,86 CaO, 0,25 MgO, 10,51 NaO und 8,05 Fl besteht. Von der Summe der angegebenen Substanzen müssen 3,39 pC. Sauerstoff, als dem Fluor entsprechend, in Abzug gebracht werden. Er berechnet aus dieser Zusammensetzung die Formel :

$$2 (R_2O_3, 3 SiO_2 + 3 [RO, 3 SiO_2]) + NaFl, SiFl_2$$

und schliefst aus dem Natrongehalt, dafs der ursprüngliche Satz aus 67,19 Th. Kieselsäure, 23,84 Th. Kryolith und 8,97 Th. Zinkoxyd bestehe, aber durch den Schmelzprocefs 39 pC. seines Fluorgehalts als Fluorsilicium verliere. Seiner Ansicht nach wirkt das Kieselfluornatrium im Kryolithglase auf dieselbe Weise, wie der phosphors. Kalk im gewöhnlichen Milchglase. Er führt als Beleg an, dafs die Fluoralkalien nach Berzelius mit Kieselsäure ohne Entwickelung von Fluorsilicium zu porcellanähnlichen Massen zusammenschmelzen. Das Kryolithglas ist in hohem Grade geeignet zur Färbung durch Metalloxyde. Nach W. J. Cheyney's Angabe läfst sich statt des Kryoliths auch Fluorcalcium anwenden (2).

Email.

E. Duchemin (3) ersetzt die Platten von emaillirtem Kupfer oder Platin, welche bisher zum Einbrennen von Photographieen benutzt wurden, durch mit leicht schmelz-

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 412 aus Journ. of the Franklin Institute LVII, 252; Chem. News XX, 23; Monit. scientif. XI, 699. — (2) Vgl. G. Bontemps, Guide du verrier, Paris 1868, 540, wo sich die Angabe findet, dafs die Darstellung des Flufsspathmilchglases von Paris in Bercy herrühre. — (3) Compt. rend. LXVIII, 88; Instit. 1869, 19, 209; Monit. scientif. XI, 44, 249; Dingl. pol. J. CXCI, 476; Chem. Centr. 1869, 960; Chem. News XIX, 82.

Email. barem Email bedeckte Glasscheiben. Eine Mischung von 30 Th. Arsenik, 30 Th. Salpeter, 90 Th. Sand und 250 Th. Bleiglätte dehnt sich nach dem Schmelzen fast in derselben Weise aus, wie viele Glassorten des Handels und das mit derselben emaillirte Glas kann aufser in der Photographie noch vielfache Anwendung finden. Es zeichnet und schreibt sich darauf eben so leicht, wie auf Papier und die Schrift kann durch das nur eine Minute dauernde Einbrennen in der Muffel unveränderlich gemacht werden. Soll dasselbe zur Aufnahme von Photographieen dienen, so wird seine Oberfläche durch Poliren geebnet und mit einer Lösung von 4 Th. Gummi, 1 Th. Honig und 3 Th. KO, 2 CrO_3 in 100 Th. Wasser übergossen. Nach dem Trocknen läfst man entweder in der Camera obscura oder unter einem Negativbilde die Einwirkung des Lichts vor sich gehen, bepudert dann mit einer Mischung von 10 Th. Kobaltoxyd, 90 Th. schwarzem Eisenoxyd, 100 Th. Mennige und 30 Th. Sand, und behandelt mit Salzsäure, welche mit dem zwanzigfachen Gewicht Wasser verdünnt ist. Darauf wird das Bild mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und endlich in der Muffel auf einer mit Kreide bestrichenen Gufseisenplatte, auf welcher das Glas seine Form nicht verlieren kann, eingebrannt. Emaillirte Glasscheiben lassen sich von beliebiger Gröfse herstellen (man kann also auch grofse Photographieen einbrennen) und dieselben können nach der Dicke des Emailüberzugs mehr oder weniger durchscheinend erhalten werden.

Geymet und Alker(1) geben in Ihrem Werke über Emailphotographie eine andere Zusammensetzung der lichtempfindlichen Mischung an : 1 Honig, 1 weifser Zucker, 12 arabisches Gummi, 240 NH_4O, 2 CrO_3, 240 Wasser. Dieselben empfehlen als Schmelzfarbe für reines Schwarz

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 156 aus Photogr. Arch., December 1868, 326.

Iridiumoxyd, wenn aber ein wärmerer Ton vorgezogen wird : 2 Kupferoxyd, 3 Kobaltoxyd, $^1/_{10}$ Iridiumoxyd, 1 gebrannte Siena, 18 äufserst fein zerriebenes optisches Flintglas.

E. Siegwart (1) wendet ein Gemisch von 60 CC. gesättigter Lösung von KO, 2 CrO_3, $6^1/_2$ Grm. Gummi arabicum und 6 Grm. Traubenzucker in 150 CC. Wasser und 6 CC. dickem Glycerin zur Erzeugung des mit Hülfe der Schmelzfarbe einzubrennenden Bildes an.

Spiegel.

Pappenheim (2) empfiehlt als Schutzmittel gegen den schädlichen Einflufs der Quecksilberdämpfe in den Spiegelbelegereien die Anwendung von Schwefel. Er stützt sich hierbei auf die von Boussingault (3) bestätigten Versuche von Deiman, Paats, van Troostwyck und Lauwerenburgh, nach welchen Schwefel die Pflanzen vor der Wirkung von Quecksilberdämpfen schützt. In Bezug auf den Gebrauch desselben als Streupulver in den Belegräumen und Magazinen, Anstrich an den Wänden, Einreibungsmittel der Kleider und Schuhe, Füllungsmaterial für Respiratoren und die übrigen Anordnungen zur Sicherstellung der Arbeiter müssen wir auf das Original verweisen. Pappenheim sucht noch besonders das Durchseihen und Pressen des staubhaltigen Quecksilbers durch Zeugstücke zu umgehen. Er giebt deshalb für diese Reinigung eine hölzerne Absetzbüchse mit am Boden angebrachtem Hahn und ferner einen Spatel von Eisendrahtgewebe an, welcher mit Oelfarbe angestrichen ist und zur Entfernung der Oxydhaut von zinnhaltigem Quecksilber dient.

Sticht (4) belegt Spiegelplatten durch Eintauchen derselben in eine bei 170° schmelzende Legirung von 57 Th. Zinn und 38 Th. Blei. War das Glas genügend vor-

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 394 aus Photogr. Arch. 1869, 61; Chem. Centr. 1869, 592. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 494 aus Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfleifses in Preufsen 1869, 83, 106; Chem. News XX, 275. — (3) Jahresber. f. 1867, 755. — (4) Monit. scientif. XI, 342.

gewärmt (auf 100°), so bleibt nur eine 0,0005 bis 0,001 Meter dicke Schicht des Metalls daran haften, die nach dem Erkalten von der einen der beiden gleichmäfsig überzogenen Flächen entfernt werden mufs. Diese Spiegel sollen billiger und haltbarer sein und die natürlichen Farben weniger verändert reflectiren, wie die auf gewöhnliche Weise belegten.

J. Browning (1) beschreibt ausführlich Sein Verfahren (2) zur Versilberung von Glas. Er benutzt jetzt als Reductionsmittel Milchzucker in dem zehnfachen Gewicht Wasser gelöst.

Agriculturchemie. Bodenkunde.

A. Beyer (3) und R. Biedermann (4) berichten über das Absorptionsvermögen verschiedener Bodenarten für die Pflanzennährstoffe, namentlich Kali-, Kalk-, Magnesia-, phosphors.-, schwefels.- und salpeters. Salze. Besonders auffällig zeigte sich dem Letzteren die Abhängigkeit der Phosphorsäureabsorption von der Versuchstemperatur.

Dünger und Düngerwirkung.

A. Alth (5) macht auf die ökonomische Bedeutung der in den Kreideschichten Russisch-Podoliens vorkommenden Phosphatkugeln aufmerksam. Diese enthalten nach einer Analyse von T. Hoff 14,18 SiO_2, 26,12 CaO, 11,69 Fl, 0,99 Al_2O_3, 23,50 PO_5, 9,23 Fe_2O_3, 4,60 CoO, 1,40 MnO, 2,10 SO_3, 3,52 MgO, 1,20 KO, 0,65 HO.

E. Glasel (6) fand in demselben Material 46,00 CaO, 34,37 PO_5, 4,84 FeO und Fe_2O_3, 2,12 Al_2O_3, 1,94 MgO,

(1) Chem. News XIX, 12; Monit. scientif. XI, 697; XII, 72. — (2) Jahresber. f. 1866, 866. — (3) Chem. Centr. 1869, 945 aus Preufs. Ann. d. Landwirthschaft, 1868. — (4) Chem. Centr. 1869, 950 aus Landwirthsch. Versuchsstationen, 1869. — (5) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 69. — (6) Verhandl. geolog. Reichsanst. 1869, 52, 66.

Dünger und Düngerwirkung.

1,50 KO, 0,45 NaO, 2,81 CO_2, Spuren Chlor und Fluor, 3,73 Thon, 2,33 HO. Die Untersuchung der aus obigen Schichten stammenden Steinkerne von Muscheln ergab Demselben 32,11 CaO, 25,49 PO_5, 26,88 SiO_3, 3,18 Fe_2O_3, 1,17 Al_2O_3, 2,04 MgO, 6,61 CO_2, Spuren Chlor und Fluor, 4,40 HO.

E. Nivoit und E. Létrange (1) veröffentlichen eine gröfsere Arbeit über den Gebrauch von Fabrikrückständen in der Landwirthschaft, besonders über die Benutzung derselben als Düngemittel. Als solche empfehlen Sie die Abfälle von der Leimbereitung, die sich durch ihren hohen Gehalt an stickstoffhaltiger organischer Substanz und an Kalk auszeichnen; den Scheideschlamm der Rübenzuckerfabriken, welcher im frischen Zustande 0,35 bis 0,65 pC. und im getrockneten 0,51 bis 1,06 pC. Stickstoff und 50 bis 53 pC. unorganische Substanzen (hauptsächlich Kalk) enthält; die unbrauchbar gewordene Thierkohle, in welcher Sie 19 bis 30 pC. Phosphorsäure fanden und das 0,25 pC. Stickstoff enthaltende Wasser von der Flachsröste. Noch werthvoller sind die Malzkeime mit 5 pC., die Malzrückstände (Maischtreber) mit 2,5 pC. Stickstoff; der nach längerem Liegen an der Luft gypsreiche Reinigungskalk der Leuchtgasfabriken; das mit Hülfe von Gyps oder Eisenvitriol gebundene Ammoniak der Gaswasser (ungefähr 1/2 pC.); die Wollabfälle der Spinnereien und Webereien, welche 4 bis 6 pC. Stickstoff, und die Entfettungsrückstände, welche 1,75 bis 2,74 pC. Stickstoff enthalten. Ferner wurden ausgelaugte Gerberlohe, Talggrieben, Sägespähne, Kohlenasche, so wie Mergel von verschiedenen Fundorten im Ardennendepartement analysirt und der Gebrauch aller erwähnten Substanzen besprochen. Den Schlufs der Abhandlung bildet eine Untersuchung über die von Houzeau und Devedeix projectirte Reinigung des

(1) Ann. min. [6] XVI, 299.

Dünger und Düngerwirkung.

Kanalwassers der Stadt Reims mit Hülfe von Materialien, welche durch Verwitterung des in ihnen enthaltenen Schwefelkieses reich an schwefels. Salzen geworden sind.

Roussille (1) analysirte einen als Dünger gebrauchten Scheideschlamm aus einer Rübenzuckerfabrik. Er fand 33,51 organische Substanz (mit 0,446 Stickstoff), 10,37 CO_2, 3,42 unlösliche SiO_2, 0,90 lösliche SiO_2, 1,37 Al_2O_3 und Fe_2O_3, 0,46 PO_5, 41,40 CaO, 0,04 KO und NaO, 0,02 Cl, 0,03 SO_3 und 7,27 HO in demselben.

A. Gerardin (2) reinigt das an Eiweifsstoffen reiche Abflufswasser der Stärkefabriken durch Leiten desselben auf drainirten Boden. Versuche ergaben, dafs letzterer alle durch ihre Zersetzungsproducte für Wasserpflanzen und Thiere schädlichen Stoffe zurückhält und dabei in hohem Grade befruchtet wird.

Ueber die Behandlung und Verwerthung der in den Abzugskanälen von Städten enthaltenen Düngestoffe berichten B. H. Paul (3), Letheby (4), Ch. de Freycinet (5), Chevalet (6), Mille und Durand-Claye (7), E. C. C. Stanford (8) und T. D. Barry (9).

A. Houzeau (10) untersuchte an der Luft getrockneten Nilschlamm (11) und zu verschiedenen Zeiten geschöpftes Nilwasser. Er fand im ersteren 62,71 Thon und Kieselsäure, 14,70 Eisenoxyd und Magnesia mit Spuren von phosphors. Eisen, 0,57 kohlens. Kalk und Eisenoxydul, 8,27 Thonerde, 0,56 schwefels. Kalk, 5,49 organische Sub-

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 118; Chem. News XIX, 190. — (2) Compt. rend. LXIX, 1122; Instit. 1869, 377; Monit. scientif. XI, 1163. — (3) Rep. Br. Assoc. 1869, 313. — (4) Chem. News XIX, 230. — (5) Compt. rend. LXVIII, 1539; Instit. 1869, 202. — (6) Bull. soc. chim. [2] XII, 427. — (7) Compt. rend. LXVIII, 1031; Instit. 1869, 137; Monit. scientif. XI, 476; Chem. News XIX, 235. — (8) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 76; Chem. News XIX, 253; XX, 196. — (9) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 209. — (10) Compt. rend. LXVIII, 612; Instit. 1869, 92; Monit. scientif. XI, 335. — (11) Vgl. Jahresber. f. 1850, 646.

stanz, 7,70 Wasser, 0,0504 Stickstoff. Aus der geringen Menge des letzteren erklärt Er die Kleberarmuth des ägyptischen Getreides (1). Der Gehalt des Wassers an Schlamm wuchs vom Juli bis zum September von 0,025 bis zu 1,083 Grm. im Liter, während die Menge der in Lösung befindlichen Salze (CaO, $2 CO_2$, MgCl, Alkali- und Eisenverbindungen neben organischer Substanz) zwischen 0,2 und 0,283 Grm., der Gehalt an Ammoniak zwischen 0,00007 und 0,0012 Grm., der an Salpetersäure zwischen 0,0024 und 0,0028 Grm. schwankte.

Dünger und Düngerwirkung.

Derselbe (2) analysirte ferner Bodenproben aus der Stadt Tantah in Unterägypten, von welchen die eine a) aus dem Innern eines in neuerer Zeit gebauten, die andere b) aus den Ruinen eines längst verlassenen Hauses entnommen wurde.

Es ergaben sich in

	Org. Subst.	Thon, Sand u. s. w.	Lösliche Chlorüre	Schwefels. Kalk	Salpetersäure	Ammoniak	Stickstoff d. org. Subst.
a)	9,915	84,093	5,147	0,015	0,171	0,039	0,620
b)	4,308	89,605	4,520	0,129	0,949	0,365	0,124.

Während also der Gesammtstickstoffgehalt beider fast gleich grofs ist (in a 0,696, in b 0,670), wurde bei der allmäligen Zersetzung der organischen Substanz im alten Boden, vielleicht unter Mitwirkung des in reichlicher Menge vorhandenen Eisenoxyds, fast der ganze Stickstoffgehalt derselben in salpeters. Ammoniak übergeführt. Die Quantität des letzteren Salzes beträgt in b) 1,406 pC., wozu noch 0,066 Ammoniak an eine andere Säure gebunden hinzukommen, in a) nur 0,184 pC., denen 0,047 salpeters. Natron beizufügen sind. Diese Thatsachen erklären, weshalb die Aegypter den unter dem Schutt alter Gebäude befindlichen Boden mit Eifer aufsuchen, um ihn als Dünger zu verwenden.

(1) Jahresber. f. 1869, 794. — (2) Compt. rend. LXVIII, 821; Instit. 1869, 105; Monit. scientif. XI, 451.

Dünger und Düngerwirkung.

S. W. Johnson (1) glaubt, daſs die Salpeterbildung im Boden keineswegs, wie Schönbein (2) annahm, durch directe Verbindung atmosphärischen Stickstoffs mit verdampfendem Wasser zu salpetrigs. Ammoniak und nachfolgende Oxydation dieses Salzes geschieht, sondern mit der Oxydation des freien Stickstoffs durch Ozon, welches bei der langsamen Verwesung organischer Substanz gebildet wird, beginnt. Ammoniak und die im Humus, dem Torf und der Steinkohle enthaltenen Stickstoffverbindungen sollen Reductionsproducte von den Oxyden des Stickstoffs sein, welche entweder der lebende Organismus oder die Materie todter Pflanzen und Thiere erzeugt. Mit Hülfe dieser Ansichten werden Versuche von Boussingault und Mulder interpretirt.

H. Marès (3) macht auf die bedeutenden Mengen Schwefel aufmerksam, welche durch das in Südfrankreich seit 1854 regelmäſsig wiederholte Schwefeln der Weinstöcke in den Boden gelangen. Nach Seinen Versuchen wird derselbe in diesem mit groſser Leichtigkeit in Schwefelsäure übergeführt, welche selbst in kalkarmen Gegenden die Bildung von Gyps veranlaſst. Wenn Schwefelpulver bei trockenem Wetter auf der Oberfläche von Kalksteinstücken einige Zeit liegen bleibt, so entstehen weiſse warzige Ausblühungen und Wasser zieht darauf aus dem Gestein schwefels. Kalk aus. Der Schwefel verschwindet in weniger wie sechs Wochen vollständig, wenn er genügend vertheilt wurde, ohne daſs, selbst in stark gedüngtem Boden, Schwefelwasserstoffentwickelung zu beobachten wäre. Der Gyps dringt allmälig in die tieferen Schichten des Bodens ein, und vielleicht läſst sich aus seiner Umsetzung mit Kaliverbindungen die lebhafte Vegetation der geschwe-

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 234. — (2) Jahresber. f. 1862, 96. — (3) Compt. rend. LXIX, 974; Instit. 1869, 353; J. pharm. [4] XI, 219; Monit. scientif. XI, 1142; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 658; Chem. News XX, 249.

felten Weinberge erklären. Er scheint ferner ein Schutzmittel gegen die Zerstörung der Weinstöcke durch die Traubenlaus zu sein.

E. Heiden (1) fand, dafs sowohl Lösungen von schwefels. Magnesia, wie von Chlornatrium dem Boden mehr Bestandtheile entziehen, als eine gleiche Menge reinen Wassers zu thun vermag.

Pflanzennährstoffe.

E. Peligot (2) wendet sich wegen der von Velter (3) behaupteten Nützlichkeit des Kochsalzes für die Vegetation gegen diesen. Er wirft ihm vor, dafs seine Versuche in Zinkgefäfsen angestellt wurden, welche zur Bildung von Zinkoxychlorür und damit zur Entstehung von Soda Veranlassung gaben. Er weist ferner durch Versuche nach, dafs die Gegenwart von Kochsalz im Boden die Bildung von Salpeter beeinträchtigt und glaubt, dafs ersteres nur dadurch günstig wirken könne, dafs es den Boden feucht erhalte und die Lösung einzelner Nährstoffe erleichtere.

S. Cloëz (4) bestimmte die Zusammensetzung der in Wasser *löslichen* Bestandtheile der Asche einiger Pflanzen, welche theils an der Meeresküste, theils in Paris gezogen worden waren :

	a)	b)	c)	d)	e)
Kohlens. Kali	22,9	60,36	—	—	41,4
Chlorkalium	10,2	4,31	26,2	8,2	—
Schwefels. Kali	47,8	24,30	20,1	78,0	19,2
Chlornatrium	18,0	10,06	49,6	7,9	38,1
Schwefels. Kalk	—	—	8,2	4,8	—
	98,9	99,03	99,1	98,9	98,7
Auf 1000 Th. Kali kommen Natron	200	96	960	89	400.

(1) Chem. Centr. 1869, 990 aus Landwirthsch. Versuchsstationen 1869. — (2) Compt. rend. LXVIII, 502; Ann. chim. XVIII, 353; Instit. 1869, 65; Bull. soc. chim. [2] XI, 508; J. pharm. [4] X, 90; Monit. scientif. XI, 299; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 103. — (3) Jahresber. f. 1867, 929. — (4) Bull. soc. chim. [2] XII, 28; Chem. News XX, 83; J. pharm. [4] X, 334; im Ausz. Compt. rend. LXVIII, 511.

Pflanzennährstoffe.

a) und b) aus schwarzem Senf, a) an der Meeresküste, b) im Binnenland gewachsen; c) und d) aus Crambe maritima, c) vom Seestrand, d) von Paris, e) von Pisum maritimum vom Meeresstrand.

Die löslichen Salze des am Seestrand gezogenen Waizens enthielten in Procenten :

Kieselsäure	18,0	Magnesia	0,7
Chlorkalium	29,4	Phosphorsäure	14,7
Chlornatrium	2,8	Schwefelsäure	0,4
Kali	32,8	Auf 1000 Th. Kali	29 Natron.

Ueber das Verhältniſs von Kali zu Natron in den Pflanzenaschen, verglichen mit dem Verhältniſs dieser Basen in dem Boden, hat Payen (1) Mittheilungen gemacht.

E. Peligot (2) hat über die Aufnahme von Natron durch die Pflanzen Versuche angestellt. Er hebt hervor, daſs an der Meeresküste gewachsene Pflanzen einen groſsen Theil ihres Kochsalzgehalts nur auf der Oberfläche, also mechanisch durch den Wind zugeführt, enthalten, welcher sich durch Waschen mit Wasser entfernen läſst. In Kartoffeln, bei welchen die mechanische Aufnahme von Kochsalz ausgeschlossen ist, fand Er nach dem Einäschern keine Spur von Natron. Er schlieſst hieraus, daſs gewisse Pflanzen durchaus kein Natron als wesentlichen Bestandtheil enthalten, während dieſs bei anderen Pflanzen der Fall sei.

Auch J. Pierre (3) hat sich über denselben Gegenstand geäuſsert.

Thélu (4) will durch Versuche gefunden haben, daſs sich der Ertrag der Kartoffelcultur auf das Zehnfache des gewöhnlichen steigern lasse, wenn dem Boden das vierzig-

(1) Compt. rend. LXIX, 502, 584, 1278; Monit. scientif. XI, 888, 895. — (2) Compt. rend. LXIX, 1269; Bull. soc. chim. [2] XIII, 375; Monit. scientif. XII, 99; Instit. 1869, 402; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 747; Chem. Centr. 1870, 214; Chem. News XX, 321; Dingl. pol. J. CXCVI, 63. — (3) Compt. rend. LXIX, 1337. — (4) Compt. rend. LXVIII, 458; Instit. 1869, 76; Monit. scientif. XI, 298.

fache Gewicht derjenigen anorganischen Substanzen, welche in der gewöhnlich geernteten Kartoffelmenge enthalten sind, in Form von Holzasche beigemengt wird. Ein entsprechender Zusatz von Stickstoffverbindungen soll die Ausbeute noch weiter vermehren und auf derselben Bodenfläche eine viermal gröfsere Aussaat, wie üblich, ermöglichen.

Pflanzennährstoffe.

W. Knop, Dircks und Weigelt (1) berichten über die Bedeutung des Eisens, Chlors, Broms, Jods und Natrons als Pflanzennährstoffe. Nach Versuchen von Knop läfst sich bei den Pflanzen wohl die *Gelbsucht* (wobei Chlorophyll vorhanden ist, aber einen gelben Ton hat), aber nicht die *Bleichsucht* (Fehlen des Chlorophylls) durch Eisen heilen, und zwar ist hierbei das Eisen selbst das wirksame Princip. — Blutlaugensalz bedingte in geringerer Menge (0,1 Grm. in 1000 CC. Wasser) Ergrünen gelbsüchtiger Maispflanzen, dabei stand aber die Entwickelung still; 0,2 bis 0,3 Grm. Blutlaugensalz zeigten schädlichen Einflufs, indem bald die unteren, dann die oberen Blätter an den Spitzen vertrockneten und rostfarbig wurden. Im Wasser schied sich Berlinerblau ab. — Das Chlor ist aus der Reihe der für die Pflanze nothwendigen Nährstoffe auszuschliefsen, indem in völlig chlorfreien Lösungen Buchweizen und Mais sich ganz normal entwickelten und Samen bildeten, ja selbst Strandhafer gut gedieh. Nach Dircks wirken von den Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit Kalium die Chlorverbindungen, als die unveränderlichsten, unschädlich, die Bromverbindungen unschädlich bis schädlich, die Jodverbindungen, ihrer leichten Zersetzbarkeit halber, schädlich auf die Vegetation der Landpflanze. Die Pflanzen nehmen die Brom- und Jodverbindungen in verhältnifsmäfsig ansehnlichen Mengen auf. — Bei Versuchen über die Vegetation des Strandhafers

(1) Chem. Centr. 1869, 177, 193.

[illegible] (Psamma arenaria) in kalihaltigen und kalifreien, ferner in chlor-, jod- und bromhaltigen und natronhaltigen Nährstofflösungen von C. Weigelt ergab sich, dafs die Vegetation am Besten in der natron-, kieselsäure- und chlorfreien, kalihaltigen Lösung verlief. Am Nächsten kamen den in dieser Lösung gezogenen Exemplaren die, welche Kali- und Natronsalze zugleich erhalten hatten.

Die Analyse des entschälten lufttrockenen Samens von Psamma arenaria ergab :

Kieselsäure	0,0393	Asche	3,0450
Schwefel	0,3510	Stickstoff	2,9953
Phosphorsäure	1,4784		
Chlor	0,1540	Wassergehalt	10,3800
Kalk	0,1294	Asche	3,2185
Magnesia	0,2234	Proteïnsubstanz	18,7188
Kali	0,6459	Uebrige Bestandth.	67,6827
Natron	0,0236		100,0000.

Nach F. Nobbe (1) sind die aus Wassercultur stammenden lufttrockenen Früchte in der Qualität dem Saatgut aus Bodencultur überlegen. Ein Vergleich der durch Wassercultur producirten Früchte mit den im Boden gewachsenen fällt zu Gunsten der ersteren aus, sowohl im Durchschnitts- als im Maximalertrage. Auch bei Wurzelgewächsen zeigt sich Steigerung des Erntegewichts.

A. Beyer (2) fand, dafs zur normalen Entwickelung der Erbse wie des Hafers das Chlor nicht fehlen darf, ihm hierbei also eine bestimmte Rolle zuzuschreiben ist.

Nach Versuchen von A. Mayer (3) bedarf der Hefenpilz (Saccharomyces cerevisiae) zu seiner vollständigen Ernährung aufser Wasser, Zucker und einem Ammoniaksalze mit Sicherheit des phosphors. Kali's und mit grofser Wahrscheinlicheit eines Magnesiasalzes. Doch steht der

(1) Chem. Centr. 1869, 801. — (2) Chem. Centr. 1869, 806. — (3) Aus Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1869 in Chem. Centr. 1869, 965.

Procefs der Gährung in einer innigeren Beziehung zu dem ersteren Salze, insofern gewisse Gährungsintensitäten erreicht werden können bei Ausschlufs von Magnesiasalzen, was umgekehrt nicht der Fall ist. In Flüssigkeiten, die aufser Zucker und Wasser nur saures phosphors. Kali und phosphors. Ammoniakmagnesia enthalten, gelingt es, ziemlich intensive Gährungen von langer Dauer bei anscheinend normaler Entwickelung der Hefenpilze einzuleiten, ohne dafs bisher in solchen Gemischen eine Gährung, die mit Sicherheit auf beliebig grofse Mengen von Flüssigkeit übertragen werden kann, beobachtet wurde. Diefs letztere gelang dagegen in Gemischen, die aufser Zucker und Wasser salpeters. Ammoniak, phosphors. Kali, schwefels. Magnesia und phosphors. Kalk enthielten, wodurch sich jedoch nicht entscheiden läfst, ob dieser Erfolg der Anwesenheit von Schwefelsäure und Kalk, oder nur der günstigen chemischen Form der Mischung zuzuschreiben ist. Calcium und Schwefel sind entweder entbehrliche Bestandtheile des Hefenpilzes, oder es kommt denselben doch nur eine sehr untergeordnete Function bei der Ernährung zu. Das Protoplasma der Hefenzellen mufs unter Umständen so aufserordentlich arm an Schwefelverbindungen sein und kann gleichwohl seine Functionen der Zelltheilung so vollkommen vollziehen, dafs der Satz, das Protoplasma jugendlicher Neubildungen sei stets eiweifsreich, wenigstens so lange man unter Eiweifskörpern schwefelhaltige Körper versteht, jedenfalls aufgegeben werden mufs.

Pflanzennährstoffe.

J. Schröder (1) untersuchte die bei der Keimung der Schminkbohne eintretenden Aenderungen in der Vertheilung des Stickstoffs und der Mineralbestandtheile. Er fand, dafs der erstere allmälig aus den Kotyledonen in die Keimpflanzen übergeht, und zwar vorzugsweise in den

Pflanzenentwickelung.

(1) Chem. Centr. 1869, 956 aus Landwirthsch. Versuchsstationen 1868.

Pflanzenentwickelung.

oberen Theil, weniger in die Wurzeln derselben. Doch bleibt fast $^1/_3$ in den Kotyledonen zurück, während ein nicht unbedeutender Verlust, über 6 pC. des Gesammtvorrathes, stattfindet. Von allem vorhandenen Kali, Natron und der Magnesia wandern $^2/_3$ in die Keimpflanze, von der Phosphorsäure fast $^3/_4$. Nach beendeter Keimung vertheilt sich die Summe der Aschenbestandtheile in folgender Weise: auf die Kotyledonen kommen 11,40 pC., auf die Wurzel 5,02, auf das erste Stengelglied 4,14, auf die Primordialblätter und Stiele 5,68, auf das zweite und dritte Stengelglied 5,08. Es stellt sich also das Verhältnifs des Aschengehaltes der Kotyledonen zu dem der Keimpflanze etwa wie 1 : 2.

J. J. Pierre (1) schliefst aus einer Reihe vergleichender Beobachtungen, dafs die Aufnahme von Nährstoffen aus dem Boden beim Getreide mit der Zeit der Blüthe aufhört. Seine Analysen ergaben, dafs nach dem Abblühen die Quantität der unorganischen Substanzen weder im Ganzen, noch im Bezug auf einzelne derselben eine erhebliche Aenderung erfährt. Die rascheste Aufnahme findet dagegen kurz vor dem Abblühen statt, so dafs wahrscheinlich während der Reife nur eine langsame Verarbeitung und Ablagerung des absorbirten Materials ohne weitere Mitwirkung des Düngers und des Bodens geschieht. Dasselbe Resultat wurde bei Versuchen mit Rapspflanzen erhalten. Der Dünger scheint demnach allgemein nur bis zum Beginn der Samenbildung auf die Entwickelung der Pflanzen einzuwirken, obwohl die organische Substanz ihr Wachsthum noch nicht vollendet hat, wenn der ganze Vorrath an unorganischer bereits aufgenommen ist. Letzterer Umstand spricht jedoch für eine ausschliefsliche Assimilirung von Kohlenstoff durch die Blätter während der Reifungszeit, da eine Lösung von Kohlensäure oder Humus-

(1) Compt. rend. LXVIII, 1526.

körpern den Wurzeln gleichzeitig Mineralsubstanzen zuführen müfste.

Pflanzenentwickelung.

E. Prillieux (1) glaubt, den bisherigen Versuchen über das Kohlensäurezersetzungsvermögen der Pflanzen in verschiedenfarbigem Licht könne der Vorwurf gemacht werden, dafs die beobachteten Differenzen von der ungleichen Intensität des angewendeten Lichtes herrühren. Er veranstaltete deshalb eine Reihe von Experimenten, bei welchen die Concentration von gefärbten Lösungen, durch welche das angewendete Licht hindurchging, so lange geändert wurde, bis die beiden Schatten eines von zweierlei Licht beleuchteten Stabes gleich dunkel waren. Es zeigte sich, dafs in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Zweige von Potamogeton perfoliatus und Elodea canadensis unter diesen Umständen in grünem Licht eben so viel Sauerstoffblasen in der Minute ausgaben, wie in rothem, und in blauem Licht eben so viel, wie in gelbem. Die für letzteres vielfach gefundene gröfsere Productionskraft rührt also von der den Strahlen mittlerer Brechbarkeit eigenthümlichen gröfseren Lichtintensität her.

Derselbe (2) bestätigt ferner die von Guillemin, Sachs und Famintzin gefundene Thatsache, dafs im Dunkeln gewachsene (etiolirte) Pflanzen im Schatten, also in schwachem Licht, schneller grün werden, wie im directen Sonnenlicht, obwohl eine Verminderung der Lichtintensität die reducirende Wirkung, welche einmal gebildetes Chlorophyll auf Kohlensäure ausübt, entsprechend verlangsamt.

Ph. van Tieghem (3) beobachtete die letzterwähnte Abhängigkeit auch bei Anwendung des Lichtes einer Kerze oder Oellampe; die Entwickelung von Sauerstoff steigerte sich beim Näherbringen der Lichtquelle an einen in Wasser

(1) Compt. rend. LXIX, 294; Chem. News XX, 108. — (2) Compt. rend. LXIX, 1023; Monit. scientif. XI, 1146; Bull. soc. chim. [2] XIII, 376; J. pharm. [4] XI, 123. — (3) Compt. rend. LXIX, 482.

Pflanzenentwickelung.

befindlichen Zweig von Ceratophyllum demersum, und es wurde das Maximum von Gasblasen erhalten, wenn das Licht die Endknospe mit den diese dicht umstehenden Blättern traf. Fast nur die jungen Blätter scheinen bei der Zersetzung betheiligt zu sein, da ein Verdecken oder Abschneiden der älteren die letztere wenig verringerte.

Derselbe (1) fand ferner, dafs in kohlensäurereichem Wasser die Gasentwickelung, welche von eingetauchten Pflanzen ausgeht, lebhafter ist, wie in armem. Schwimmende Blätter, deren Oberseite von Wasser nicht benetzt wird, expiriren jedoch alles Gas durch diese hindurch. Die Entwickelung findet auch im Dunkeln statt und das hier austretende Gas ist reine Kohlensäure; nicht blofs lebende, auch mit Alkohol, Chloroform oder Aether getödtete Blätter zeigen dieselbe Erscheinung, welche also nur auf Diffusion beruht. Im Licht entweicht jedoch aus den Schnittflächen lebender Wasserpflanzen, wenn diese in mit dem fünffachen Volumen Kohlensäure unter Druck gesättigtes Wasser gebracht werden, ein Gemenge von Sauerstoff und Kohlensäure, aber mit dem Eintritt der Dunkelheit hört die Bildung von Sauerstoff plötzlich auf.

P. P. Dehérain (2) erkannte bei Seinen Versuchen über die Verdampfung von Wasser durch Pflanzen im Licht (3), dafs die älteren Blätter am unteren Theil eines Stammes viel weniger Wasser ausgeben, wie die jüngeren, an der Spitze desselben befindlichen. Um nun zu prüfen, welchen Einflufs die ungleiche Verdunstung auf die Wanderung der löslichen Bestandtheile in den Pflanzen habe, tauchte Derselbe zwei durch Glasröhren gezogene Dochte, von welchen der eine oben ausgebreitet und mit Kupfervitriol imprägnirt, der andere mit einer Glaskappe bedeckt und mit einigen Tropfen Ferrocyankalium versehen war,

(1) Compt. rend. LXIX, 531. — (2) Compt. rend. LXIX, 1369; Monit. scientif. XII, 102. — (3) Jahresber. f. 1869, 164.

Pflanzenentwickelung.

in Wasser. Nach wenigen Tagen wurde das kupfersalzhaltige Dochtende durch Bildung von Ferrocyankupfer braun gefärbt, und Dehérain schliefst, dafs auf analoge Weise, besonders bei trockenem Wetter, die löslichen Eiweifskörper, Zucker und phosphors. Salze aus den älteren Blättern in die jüngeren übergehen. Die Anhäufung von Stärke und Kleber im Samen mufs aber Seiner Ansicht nach durch die Unlöslichkeit dieser Substanzen erklärt werden, da sie dem Vorgange ähnlich ist, welcher stattfindet, wenn eine poröse Thonzelle in Kupfervitriollösung taucht und die in das Innere derselben diffundirte Salzmenge durch zeitweiliges Eingiefsen von Barytwasser in unlösliche Verbindungen übergeführt wird. Bei einem derartigen Versuch dringen immer neue Salztheile in die Zelle, während reines Wasser austritt; in diesem Falle geht also die Bewegung ohne Mithülfe der Verdunstung vor sich und macht das Nachreifen von Samen in Pflanzen, welche von ihrer Wurzel getrennt wurden, begreiflich.

G. Lechartier und F. Bellamy (1) suchten die Beobachtungen von Cahours (2) über das Athmen der Früchte und ihre Veränderung beim Liegen zu vervollständigen. Sie fanden, dafs bei Aepfeln, Citronen, Kirschen und Stachelbeeren Anfangs eine gleichmäfsige Kohlensäureentwickelung erfolgt, welche allmälig schwächer wird und zu einer gewissen, von der äufseren Temperatur unabhängigen Zeit ganz aufhört. Bald nachher beginnt dieselbe jedoch von neuem und wird dann lebhafter, wie vorher. Die Bildung der Kohlensäure scheint vom Licht nicht beeinflufst zu werden, wohl aber tritt durch Steigerung der Temperatur eine erhebliche Beschleunigung ein. Sie ist die Folge einer bei Abschliefsung der Luft in den Früchten vor sich gehenden Alkohol- und Essiggährung.

(1) Compt. rend. LXIX, 356, 466; Monit. scientif. XI, 833; Chem. News XX, 82, 129. — (2) Jahresber. f. 1864, 596.

Pflanzenentwickelung.

Quantitative, mit Aepfeln ausgeführte Versuche ergaben nachstehende Resultate :

	Versuchsdauer	Gewicht d. Aepfel	Gewichtsverlust	Verlust an Zucker	Entwickeltes Gas	Alkohol	Essigsäure
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1)	184 Tage	348,8	14,3	26,0	13,1	10,01	0,11
2)	157 „	353,6	7,6	6,0	5,3	4,00	0,10
3)	234 „	531,5	22,5	36,4	21,0	20,56	0,29
4)	150 „	407,3	31,8	45,6	24,5	21,80	0,35
5)	124 „	338,9	3,9	5,4	3,0	2,89	0,17
6)	184 „	341,0	4,0	—	2,4	4,27	0,17.

Die Bestimmung von Alkohol und Essigsäure geschah in dem Destillat, welches der wässerige Auszug der zerriebenen Früchte lieferte. Sie ist natürlich weniger genau, wie die Messung der Kohlensäure, zumal letztere Alkohol- und Aetherdämpfe mit fortgeführt haben kann. Die Alkoholbildung läſst sich schon vor dem Eintreten des Stillstandes in der Kohlensäureentwickelung nachweisen [Versuch 5) und 6)]; doch gelingt es erst nach dem Wiederbeginn derselben Hefezellen vollständig entwickelt und in Sprossung begriffen im Innern der Aepfel aufzufinden. Mit der Zersetzung des Zuckers tritt eine Verminderung des Gewichts vom Trockenrückstand ein; während derselbe im Januar 19,2 pC. betrug, blieben im Juli nur 7,4 pC. Diese Veränderung ist in freier Luft weit geringer, da nach und nach Wasser verdunstet; faule Aepfel lieſsen im Juli 12,5 pC. Rückstand. Auch findet an der Luft Gasdiffusion statt, wie der Sauerstoffgehalt des im luftverdünnten Raum aus den Früchten austretenden Gases zeigte. Wahrscheinlich hängt hiermit zusammen, daſs in den an freier Luft aufgehobenen Aepfeln keine Hefezellen zu finden waren.

Nahrungsmittel. Viehfutter.

F. Stohmann (1) analysirte die bei der Gewinnung des Palmkernöls aus den Nüssen von Elais guinensis erhaltenen Rückstände. Bei Anwendung von hydraulischen Pressen resultiren die Palmkuchen a) (ältere Analyse), bei der Ausziehung des Oels mittelst Schwefelkohlenstoff (in den Fabriken von J. F. Heyl und Comp.), das Palmnufsmehl b):

	a)	b)
Wasser	10,0	8,55
Eiweifs	15,1	19,56
Fett	15,9	1,19
Stickstofffreie Nährstoffe	41,0	47,78
Holzfaser	18,0	20,04
Asche		2,93
	100,0	100,00.

Beide haben schnell eine weite Verbreitung als Futtermittel gefunden, das letztere dürfte aber besonders für Jungvieh und Schweine wegen seines gröfseren Stickstoffgehaltes den Vorzug vor dem ersteren verdienen.

Barthe (2) benutzt unter Mühlsteinen zerschrotene Maisspindeln als Futter für Pferde, Rindvieh und Schweine. Diese enthalten nach Untersuchungen von Tombari und Barral zwischen 4 und 7 pC. stickstoffhaltiger Substanz und 10 bis 15 pC. Stärkemehl, besitzen also $^1/_3$ des Nährungsvermögens vom Hafer und die Hälfte von dem des Heus.

Bouillontafeln.

E. Reichardt (3) fand in einer Bouillontafelmasse aus Rufsland 21,7 pC. Wasser (bei 180° entweichend, während bei 110° die Gewichtsabnahme nur 15,13 pC. betrug), 0,22 pC. Fett, 10,57 pC. Stickstoff, 38,09 pC. in Alkohol Lösliches und 4,75 pC. Asche. Letztere enthielt in 100 Th.

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 429 aus Ann. d. Landwirthschaft; Chem. News XX, 58. — (2) Monit. scientif. XI, 508. — (3) Dingl. pol. J. CXCIII, 311; Chem. News XX, 191.

29,04 Cl, 11,02 SO_3, 15,74 PO_5, 10,31 KO, 36,91 NaO und 3,51 CaO. Dem Cl entsprechen 6,53 Th. O, welche in Abzug gebracht werden müssen.

Fleischextract. Derselbe (1) untersuchte Fleischextract von Buschenthal in Montevideo und fand bei allen Prüfungen, dafs sich dasselbe dem Liebig'schen aus Fray Bentos fast völlig gleich verhält. Nur zeigte sich die Asche des ersteren reicher an Phosphorsäure, Kali und Natron, als die des letzteren.

Enders (2) fand in einem amerikanischen Fleischextract a), dessen Verfertiger nicht angegeben ist, und australischem b), welches von Robert Tooth in Sydney herrührt :

	a)	b)	c)
Wasser	32,53	21,34	12,17
Asche	12,83	21,66	23,52
In Weingeist von 80 pC. Lösliches	36,02	57,72	68,83.

Er macht auf die Verschiedenheit Seiner Resultate b) von den von W. A. Miller erhaltenen c) aufmerksam und erwähnt, dafs das amerikanische, in Blechbüchsen versandte Präparat besonders in den an der Wandung liegenden Partieen eine beträchtliche Menge Zinn und eine äufserst geringe Spur Kupfer enthält.

Hämatin. Tabourin und Lemaire (3) geben verschiedene Verfahrungsweisen an, aus geronnenem Blut reines Hämatin im Grofsen zu gewinnen. Nach der ersten wird durch Zusatz von basisch-schwefels. Eisenoxyd, wasserfreiem schwefels. Natron oder kochendem Wasser zum frischen Blut dessen Gerinnung befördert, der erhaltene Blutkuchen getrocknet und als feines Pulver 48 Stunden mit alkoholischer Ammoniaklösung in Berührung gelassen. Dann wird filtrirt und das Filtrat entweder durch Neutralisation

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 505. — (2) Arch. Pharm. CLXXXVIII, 215. — (3) Monit. scientif. XI, 173.

mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, oder in einem Destil- lirapparat zur Trockne verdampft. In beiden Fällen ist der Niederschlag mit reinem Wasser, Alkohol und Aether zu waschen. Nach dem zweiten Verfahren wird der frische Blutkuchen in dünne Schnitten zertheilt in Alkohol gebracht, nach Verlauf von 8 Tagen herausgenommen und getrocknet, gepulvert und mit alkoholischer Ammoniaklösung behandelt. Das ungelöst bleibende Globulin kann als Nahrungsmittel dienen (ebenso der getrocknete Blutkuchen als Zusatz zu Brod oder Schiffszwieback). Weit werthvoller soll jedoch das abgeschiedene Hämatin sein, da es sich als Färbungsmittel der verschiedensten Conditorwaren und Backwerke anwenden läſst.

Hämatin.

C. Dollfuſs-Galline (1) beschreibt die Fabrikation des Blut-Albumins, so weit diese die Behandlung des frischen Blutes und die Gewinnung von farblosem Serum betrifft.

Blut-Albumin.

A. J. d'Andiran-Köchlin (2) lieſs sich ein Verfahren patentiren, Eidotter nach Entfernung des Embryos durch Zusatz von 3 bis 5 pC. Kochsalz und 0,1 pC. arseniger Säure haltbar zu machen.

Eidotter.

Werner (3) in Breslau fand in condensirter Milch von der deutsch-schweizerischen Milchextract-Gesellschaft in Kempten 20,81 Wasser, 13,14 Butter, 17,93 Milchzucker, 2,14 leichtlösliche Salze, 12,21 Caseïn, 7,93 Albumin, 1,73 unlösliche Salze und 24,11 Rohrzucker in 100 Th.

Milch.

E. H. von Baumhauer (4) ermittelte durch vergleichende Versuche, daſs es für die Abscheidung der Butter aus Milch gleichgültig ist, ob letztere neutral oder sauer reagirt. Selbst durch Zusatz von kohlens. Kali alkalisch

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 245 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse XXXIX, 214; Bull. soc. chim. [2] XII, 500; Chem. News XX, 274. — (2) Monit. scientif. XI, 599; Dingl. pol. J. CXCIII, 262. — (3) N. Rep. Pharm. XVIII, 47 aus Württemb. Gewerbeblatt 1868, 355; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 117. — (4) An den S. 972 dieses Jahresber. angegebenen Orten.

Milch. gemachte Milch setzte beim Schütteln ihre Butter eben so leicht ab als mit Milchsäure angesäuerte. Er bestreitet daher das Vorhandensein der bisher angenommenen membranösen Hülle der Milchkügelchen, und meint, dafs beim Buttern ausschliefslich das Verschmelzen der bei heftiger Bewegung aneinander stofsenden Fettkügelchen die Ausscheidung veranlasse. Eine Bestätigung dieser Ansicht liegt in der Beobachtung, dafs sich nur zwischen 20 und 22° gute und schöne Butter erhalten läfst.

F. Knapp (1) gelangte durch Versuche mit Talgemulsionen, welche nach genügender Abkühlung beim Schütteln Talgklumpen entstehen liefsen, zu derselben Theorie des Butterns.

Glycerin. H. Schweickert (2) giebt eine Tabelle des spec. Gew. und des Wassergehalts wässeriger Glycerinlösungen, welche mit Hülfe der von Ihm corrigirten Gleichung A. Vogel's (3) berechnet wurde.

Weidenbusch und Comp. (4) in Biebrich empfehlen reines Glycerin als Versüfsungsmittel fertig vergohrener Weine und zwar in je nach der Qualität der letzteren zwischen 1 und 3 Volumprocente betragenden Mengen. Diese Weinverbesserungsart wird seit einiger Zeit vielfach angewendet und nach dem Entdecker des Glycerins Scheelisiren genannt.

Th. Koller (5) benutzt Glycerin als Conservirungsmittel anatomischer Präparate an Stelle von Weingeist, und findet einen Vorzug desselben besonders darin, dafs es nicht verdunstet, also keine mühsam herzustellenden Ver-

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 491; CXCV, 184 Anmerkung. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 512 aus Pharm. Centralhalle IX, 407; Chem. Centr. 1870, 224; Bull. soc. chim. [2] XIII, 555. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 476. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 341, 520 aus einem Circular obiger Fabrikanten durch R. Wagner, Jahresber. chem. Technol. 1868, 523. — (5) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 304; Dingl. pol. J. CXCIII, 521; J. pharm. [4] XII, 294; Chem. News XX, 120.

schlüsse, sondern nur ein Ueberdecken mit Pergamentpapier nothwendig macht. Glycerin.

E. Kunath (1) reinigt Glycerin, welches zur Füllung von Gasuhren gedient hat, dadurch, dafs Er dasselbe mehrere Wochen mit dem zehnten Theil seines Gewichts Gufseisenspänen in Berührung läfst. Die aufgenommenen Theerbestandtheile, Schwefelammonium u. s. w. werden niedergeschlagen und man hat nach dem Absitzen derselben die vollkommen hell gewordene Flüssigkeit nur abzuheben und bis auf 18° Bé. abzudampfen. Durch mehrjähriges Verweilen in den Gaszählern wird die Concentration des Glycerins in Folge der Absorption von Wasserdampf auf 14 bis 15° Bé. herabgedrückt, und in dieser Verdünnung erstarrt dasselbe schon bei —14°, mufs also für den weiteren Gebrauch entwässert werden.

Getreideschälung. Weifs (2) befeuchtet das Getreide vor dem Mahlen mit einer Lösung von 1 Th. Aetznatron in 20 Th. Wasser. Hierdurch quillt die holzige Samenhülle (das Perisperm) auf und läfst sich durch die Reibung in den Getreidereinigern oder besonderen Bürstenapparaten leicht entfernen. Sie beträgt beim Weizen nur 2 pC. des ganzen Gewichts und kann als Zusatz zur Papiermasse verwendet werden. Das geschälte Getreide liefert etwa 10 pC. Mehl mehr, als ungeschältes, da keine Kleie beim Mahlen abgesondert wird und zeichnet sich durch grofse Nahrhaftigkeit aus, da sein ganzer Klebergehalt in das Mehl übergeht.

Malzextract. J. Holmblad fand nach einer Mittheilung von C. M. Sondén (3) in Malzextract :

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 439 aus Dresdener Gewerbevereins-Zeitung 1868, Nr. 6; Chem. News XX, 216. — (2) Monit. scientif. XI, 342; XII, 28. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 333 aus Upsala Läkareförenings Förhandlingar 1868, 534.

Malzextract.

	a) von Hoff in Berlin	b) von Benzon in Kopenhagen	c) von Lauritzen
Extract	6,731	12,097	77,302
Zusatz ($KOCO_2$)	0,419	1,478	—
Alkohol	2,537	1,753	—
Ungelöste Stoffe	—	—	2,074
Wasser	90,313	84,672	20,624
	100,000	100,000	100,000.

Ein später von Benzon dargestelltes Extract, welches schwach sauer reagirte, enthielt nur 29,8 pC. Wasser und in dem Trockenrückstand 29,8 pC. Zucker und 1,8 pC. Asche. Nach einem von Almén angegebenen Verfahren wird sehr fein gestofsenes oder gemahlenes Malz mit seinem sechsfachen Gewicht kalten Wassers übergossen und 7 bis 8 Stunden lang auf 60 bis 70° erwärmt. Dann wird colirt, zum Sieden erhitzt, filtrirt und eingedampft; die Ausbeute beträgt 50 pC. des angewendeten Malzes. Ein auf diese Weise gewonnenes Präparat bestand aus 26,15 pC. Wasser und 73,85 pC. Rückstand mit 38,2 pC. Zucker und 1,5 pC. Asche.

Stärke. Jouas-Laurent (1) weicht zum Zweck der Stärkefabrikation 10 Centner Reis in einer Mischung von 600 Liter Wasser mit 15 Pfund Aetznatronlauge von 40° Bé., welche auf 60° erhitzt wird, 24 Stunden lang ein. Er entfernt darauf die Lösung und ersetzt sie durch eine andere 50° warme von 500 Liter Wasser mit 10 Pfund Natronlauge. Auch diese wird nach 24 Stunden abgezogen, mit der ersten vereinigt und zur Gewinnung von Kleber durch Zugabe einer Säure neutralisirt. Die Abscheidung der Stärke aus den so behandelten Reiskörnern geschieht auf die gewöhnliche Weise und es sollen sich dabei folgende Vortheile zeigen: 1) kürzere Arbeitszeit, 2) gröfsere Ausbeute und 3) besseres Product, als bei der bisherigen Methode. Andere stärkehaltige Substanzen verlangen Abän-

(1) Monit. scientif. XI, 69.

derungen des angegebenen Verfahrens sowohl in Bezug auf die Dauer, wie auf die einzuhaltende Temperatur und die Menge des anzuwendenden Natrons.

Sago. P. J. Maier (1) macht Angaben über Abstammung, Gewinnung und Eigenschaften verschiedener auf den Molukken bereiteter Sagosorten. Seinen Analysen nach enthält im lufttrockenen Zustande :

	a) weifses Sagomehl	b) rothes Sagomehl	c) blaues Sagomehl
Wasser	16,1440	18,834	18,472
Proteïnverbindungen	3,7497	2,574	2,451
Kohlenhydrate, Pflanzenfette u. s. w.	79,8833	78,065	78,157
Asche	0,2230	0,527	0,940
	100,0000	100,000	100,000.

Zucker. F. Margueritte (2) gründet auf die Resultate von Melasseuntersuchungen, welche von Ihm im Verein mit Fischman und Mendès ausgeführt wurden, ein neues Verfahren der Zuckerfabrikation. Durch Behandlung der Melasse mit schwefelsäurehaltigem Alkohol wurde ein Niederschlag erhalten, welcher aus Zucker, Metapectin, Parapectin, Apoglucinsäure und schwefels. Kali, Natron und Kalk bestand, so wie eine Lösung, in welcher sich Metapectinsäure, Parapectinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Mannit, Assamar und Farbstoffe fanden. Paulet hat schon 1837 die Verwendung angesäuerten Alkohols zur Entfärbung und Reinigung von Rohzucker versucht, aber ohne Erfolg. Wenn man jedoch 1 Kil. kalter Melasse von 47° Bé. mit 1 Liter Alkohol von 85° schüttelt, der mit 5 pC. Schwefelsäurehydrat versetzt ist, so scheiden sich nur die schwefels. Salze und andere unlösliche Substanzen ab; aller Zucker bleibt in Lösung und wird erst nach der

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 229 aus Nieuw Tydschr. v. d. Pharm. in Nederland. — (2) Compt. rend. LXVIII, 428; Monit. scientif. XI, 296, 544, 646; Instit. 1869, 57; Bull. soc. chim. [2] XI, 515; J. pharm. [4] IX, 341; Dingl. pol. J. CXCII, 153; Chem. Centr. 1870, 29; Chem. News XIX, 197.

Zucker. Filtration durch Zusatz von 1 Liter Alkohol von 95° gefällt, wenn die übersättigte Flüssigkeit mit gepulvertem Zucker in Berührung kommt. 500 Grm. Zuckerpulver nahmen bei einem Versuch um 350 Grm. an Gewicht zu; es wurden also, da 50 pC. in der Melasse enthalten waren, 7/10 des vorhandenen abgeschieden. In demselben wurden nach dem Auswaschen mit seinem gleichen Volumen Alkohol von 95° 99,5 pC. krystallisirbarer Zucker, unbedeutende Spuren von Traubenzucker und 0,05 pC. Asche gefunden. Durch Zusatz von 0,006 Th. Chlorcalcium oder Chlorbaryum zur alkoholischen Lösung liefs sich der Zucker frei von schwefelsauren und Chlorverbindungen erhalten. Versuche im Grofsen ergaben eine um 24 bis 26 pC. gröfsere Ausbeute, wie das gewöhnliche Verfahren, und es konnte die Anwendung von Thierkohle fast vollständig umgangen werden.

Margueritte weist in einer späteren Notiz (1) darauf hin, dafs die Abscheidung des Zuckers aus der durch Alkoholzusatz übersättigten Lösung nicht durch Schütteln derselben in geschlossenen Gefäfsen oder an freier Luft bewerkstelligt werden kann, sondern am Besten beim ruhigen Stehen über kleinen Zuckerkrystallen erfolgt.

Dubrunfaut (2) erklärt die industrielle Durchführung dieses Verfahrens für vollkommen unmöglich.

V. de Luynes (3) veröffentlicht Zeichnungen und Beschreibung der Apparate für Dubrunfaut's osmotische Methode zur Reinigung der Melassen und Syrupe (4).

J. J. Pohl (5) beobachtete das Verhalten von Runkelrübensaft bei längerer Aufbewahrung in einem offenen Gefäfs. Derselbe wurde bei einer mittleren Temperatur von 22°,5 in wenigen Tagen so schleimig, dafs er einem

(1) Compt. rend. LXVIII, 1110. — (2) Monit. scientif. XI, 547. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 60 aus Bull. soc. d'encourag. Juni 1869, 337. — (4) Jahresber. f. 1855, 890; f. 1867, 936; f. 1868, 956. — (5) Dingl. pol. J. CXCI, 409; Chem. Centr. 1869, 527.

ziemlich dicken Kleister glich. Nach 14 Tagen zeigte sich neben dem normalen ein schwach säuerlicher Geruch, 100 CC. neutralisirten 7,36 CC. Normalkalilösung und die Untersuchung erwies, daſs die saure Reaction vorzugsweise von Milchsäure, aber auch von Spuren Essigsäure herrührt. Unter dem Mikroscop lieſsen sich zahlreiche Leptothrixketten erkennen. Nach 26 Tagen wurde eine Portion polarisirt, nachdem durch Zusatz von 0,25 Volum Gerbsäurelösung die gelatinöse Beschaffenheit zerstört und mit Hülfe von Bleiessig und Alaun vollständige Klärung bewerkstelligt war. Es ergab sich ein Gehalt von 9,92 pC. Rohrzucker, während im frischen Saft 11,7 pC. vorhanden waren. Erst am 49. Tage trat Alkoholgährung ein, die Flüssigkeit blieb dickflüssig, verlor aber gänzlich ihre gelatinöse Beschaffenheit.

Zucker

Pohl (1) giebt ferner ein Verfahren zur Ermittelung des Kalkzusatzes für die Scheidesäfte an, welches auf einfacher Titrirung der letzteren mit gesättigtem Kalkwasser (Zusatz bis zum Eintritt der alkalischen Reaction) und Berechnung der verbrauchten Kalkmenge beruht. Er fügt eine Tabelle bei, welche mit Hülfe der von 10 CC. verlangten Anzahl CC. Kalkwasser anzeigt, wie viel Kalk auf je 1 Eimer oder 100 Liter Scheidesaft abzuwiegen ist.

E. Feltz (2) hat ausgedehnte Versuche über die Wirkungen der Scheidung und der Saturation angestellt. Er macht darauf aufmerksam, daſs die Saturation das Ausfallen von Kalkverbindungen veranlaſst, welche in den Zuckerflüssigkeiten vollkommen löslich sind und dadurch das Zurückbleiben eines Kalküberschusses, der kaum mehr als halb so groſs wie der bei der Scheidung verbleibende ist, bewirkt. Durch längere Zeit fortgesetzte Behandlung

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 68; Chem. Centr. 1869, 608; Monit. scientif. XII, 90 — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 510 aus Les Mondes XX, 674; XXI, 21, 80.

Zucker. mit Kohlensäure lösen sich jedoch die gefällten Verunreinigungen des Saftes wieder auf. Mit wachsendem Gehalt der Lösungen an Kalk und Zucker können immer erheblicher werdende Mengen von Kohlensäure eingeleitet werden, ohne dafs ein Niederschlag entsteht; unter nicht angegebenen Umständen bewirkt die Kohlensäure aber die Bildung einer unlöslichen Verbindung von Kalk und Zucker. Feltz setzt daher zum Saft nur die zu einer gewöhnlichen Scheidung erforderliche Kalkmenge (nach jeweiligen Versuchen zwischen 0,9 und 1 pC.) in der Kälte hinzu, erwärmt auf 60 bis 65° und beginnt bei 60° mit Einführung der Kohlensäure. Während dieser wird bis 85° erhitzt, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, dann filtrirt und endlich vollkommen saturirt.

A. Renard (1) verfolgte den Stickstoffgehalt des Zuckerrübensaftes während der verschiedenen Processe der Zuckerfabrikation. Er fand an Stickstoff in 100 Th. Substanz :

	von Rüben	Prefslingen	Saft	Saft der 1. Saturation
in den Eiweifskörpern	0,1492	0,2768	0,0864	0,0554
in den Ammoniaksalzen	0,0116	0,0104	0,0159	0,0094

	1. Schlamm	Saft d. 2. Saturation	2. Schlamm	Filtrirtem Dünnsaft	Unfiltrirtem Dicksaft
in d. Eiweifskörpern	0,3611	0,0498	0,1956	0,0637	0,3309
in d. Ammoniaksalzen	0,0030	0,0100	0,0048	0,0079	0,0113

	Filtrirtem Dicksaft	1. Füllmasse	1. Zucker	1. Syrup	2. Füllmasse	2. Zucker	2. Syrup
in d. Eiweifskörpern	0,2795	0,6498	0	0,9948	1,1006	0,1377	1,2640
in d. Ammoniaksalz.	0,0211	0,0086	0	0,0112	0,0145	0,0006	0,0180

Aus diesen Resultaten wurden die Stickstoffmengen in allen Producten der Fabrikation bezogen auf 100 Th. Rüben berechnet und hierdurch ergab sich, dafs folgende Quantitäten in Form von Ammoniak entweichen :

(1) Compt. rend. LXVIII, 1333; Ann. chim. [4] XIX, 158; Monit. scientif. XI, 624; J. pharm. [4] X, 354; J. pr. Chem. CVII, 427; Dingl. pol. J. CXCIII, 243; Chem. Centr. 1870, 29.

Zucker.

	Bei der 1. Saturation	2. Saturation	Verdampfung
aus den Eiweifskörpern	0,0181	0,0050	0,0112
aus den Ammoniaksalzen	0,0068	0	0,0062
	Fertigkochen des 1. Products	des 2. Products	Summe
aus den Eiweifskörpern	0,0018	0,0016	0,0377
aus den Ammoniaksalzen	0,0032	0	0,0162.

Von der Knochenkohle wird absorbirt :

	Bei der Dünnsaftfiltration	Dicksaftfiltration
in den Eiweifskörpern	0	0,0100
in den Ammoniaksalzen	0,0022	0

In den Schlamm gehen über :

	Bei der 1. Saturation	2. Saturation
in den Eiweifskörpern	0,0144	0,0009
in den Ammoniaksalzen	0,0001	0

Im 2. Product bleiben in den Eiweifskörpern 0,0013 pC.; der Syrup vom 2. Product enthält in den Eiweifskörpern 0,0505, in den Ammoniaksalzen 0,0002 pC. Stickstoff.

1 Liter Saft giebt bei der Verarbeitung 0,539 Grm. Stickstoff als Ammoniak ab, welches bisher verloren geht, obwohl ihm 2,193 Grm. schwefels. Ammoniak entsprechen.

V. Wallace (1) beschreibt in ausführlicher Weise die in den englischen Fabriken gebräuchlichen Methoden der Zuckerraffinerie.

Weinzierl (2) führt die Differenzen, welche sich oft zwischen den Resultaten der Untersuchung ein und desselben Zuckers durch verschiedene Chemiker zeigen, auf die Verpackung der einzelnen Proben zurück. Er weist nach, dafs letztere nur in Flaschen mit eingeschliffenen Stopfen längere Zeit unverändert bleiben, während sie in Weifsblechbüchsen und Pappschachteln verschiedener Art in wenigen Tagen Aenderungen ihres Wassergehalts erleiden.

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 100; Chem. News XIX, 78; Monit. scientif. XI, 386. — (2) Chem News XX, 228 aus Rev. hebd. de chim. October 1869.

Zucker.

E. S. Maumené (1) legt dar, dafs durch die Klärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten mit Hülfe von basisch-essigs. Blei die Bestimmungen des Zuckers auf optischem Wege fehlerhaft werden, wenn man das Volumen des gebildeten Niederschlags nicht berücksichtigt.

Dubrunfaut (2) hat mit grofser Sorgfalt eine neue Bestimmung des Rotationsäquivalents vom Rohrzucker ausgeführt. Während das ursprünglich von Clerget (3) angegebene Gewicht Zucker, welches einer Quarzplatte von 1 Millimeter Dicke gleichwerthig ist (16,471 Grm.), bald als zu grofs erkannt wurde, blieb der von Soleil und Duboscq (4) gefundene Werth (16,350 Grm.) seitdem in allgemeinem Gebrauch (5). Dubrunfaut weist nun nach, dafs auch diese Zahl noch zu grofs ist. Er kommt durch Seine Versuche zu einem Gewicht von 15,976 Grm. und schlägt vor, an dessen Stelle 16 Grm. in die Praxis einzuführen.

Melassensalze.

G. Tissandier (6) hat eine Reihe von Salzen, welche nach der Verarbeitung von Rübenzuckersyrup auf Alkohol aus der verkohlten Schlempe erhalten werden, analysirt und die Methoden zur Untersuchung und Darstellung derselben besprochen. Er (7) beschrieb ferner die Analyse der Knochenkohle und ein Verfahren, das Entfärbungsvermögen zweier Proben zu vergleichen. Letzteres beruht auf der wiederholten Filtration von Caramellösung durch gleiche Gewichte beider, bis keine Farbendifferenz zwischen der ursprünglichen und der filtrirten Flüssigkeit mehr wahrzunehmen ist und Messung der hierzu erforderlichen Volumina.

Knochenkohle.

E. Reichardt (8) bestimmte die Menge Gyps, welche

(1) Compt. rend. LXIX, 1306. — (2) Monit. scientif. XI, 584. — (3) Jahresber. f. 1849, 122. — (4) Jahresber. f. 1850, 181. — (5) C. Scheibler hat den Werth zu 16,22 Grm. angegeben. Jahresber. f. 1867, 872. — (6) Chem. News XX, 73, 92, 217, 229. — (7) Monit. scientif. XI, 35. — (8) Dingl. pol. J. CXCIV, 240 aus Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollverein, Mai 1869, 327.

sich aus Knochenkohle durch Kochen mit Salzsäure ausziehen läfst und den hierbei in der Kohle zurückbleibenden Schwefelgehalt. Er führt letzteren auf den im Chondrin vorhandenen zurück, findet aber, dafs seine Quantität während des Gebrauches der Kohle in der Zuckerfabrikation erheblich vermehrt wird. Die Ermittelung geschah durch Schmelzen mit reinem Salpeter und Ueberführung der gebildeten Schwefelsäure in das Barytsalz. Entgegen der Behauptung von Heidepriem (1) fand Er die durch Salzsäure ausgezogene und durch Kochen mit Soda zerlegte Gypsmenge vollkommen gleich grofs.

Traubenzucker.

Dubrunfaut (2) wies nach, dafs die meisten rohen und raffinirten Rübenzucker (besonders der Candis) nicht unerhebliche Mengen von Traubenzucker oder anderen, alkalische Kupferoxydlösung reducirenden Substanzen enthalten. Die gefundenen Quantitäten schwanken zwischen 0,2 und 1,2 pC. Nur ein mit Hülfe von Baryt im Jahr 1850 gewonnener Zucker zeigte sich fast völlig unverändert und rein. Die Beimengungen, welche Ihm eine Folge des Saturationsverfahrens zu sein scheinen, können durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol von 95° entfernt werden.

Wein.

A. Petit (3) untersuchte zahlreiche Proben von Wein auf ihren Zuckergehalt. Dieser schwankte zwischen 0,5 und 5 Grm. im Liter, fehlte aber vollständig in allen Weinen, welche durch das Altern verändert waren. Auch liefs sich gewöhnlich im Weinessig Zucker nachweisen. Wenn der Farbstoff mit Hülfe von Thierkohle entfernt wurde, gelangen die Bestimmungen durch alkalische Kupferlösung sehr leicht, wurden aber durch Gährungsversuche controlirt. Diese bedingen, da die übrigen Bestand-

(1) Jahresber. f. 1869, 937. — (2) Compt. rend. LXVIII, 546, 663, 818; Monit. scientif. XI, 301, 450; Zeitschr. Chem. 1869, 224; Dingl. pol. J. CXCII, 158, 329; Instit. 1869, 82, 110, 117; J. pharm. [4] X, 54, 109. — (3) Compt. rend. LXIX, 1203; Dingl. pol. J. CXCV, 353; Chem. Centr. 1870, 35; Chem. News XX, 310.

Wein. theile des Weines die Wirkung von Fermenten verhindern, die Sättigung der Proben mit Kalkwasser, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist von 40⁰ und Verdampfen des letzteren. In der Lösung des Zurückbleibenden in Wasser beginnt bei Bierhefezusatz die Gasentwickelung augenblicklich.

L. Pasteur (1) hat Mittheilungen über die Erfolge Seines Verfahrens der Weinconservirung (2) gemacht; ebenso de Lapparent (3), welcher zugleich die zur Ausführung desselben dienenden Apparate von Rossignol (4), Giret und Vinas und von Perroy beschrieb. Auch Terrel des Chênes (5) hat einen solchen Apparat construirt.

Bezüglich eines die Weinerhitzung betreffenden Prioritätsstreites, welcher theils von P. Thénard für de Vergnette-Lamotte (6), theils von letzterem selbst gegen Pasteur geführt wird, müssen wir uns auf die Literaturangabe (7) beschränken.

A. Béchamp (8) liefert eine Fortsetzung Seiner Versuche über die mit dem Altern eintretenden Veränderungen der Weine (9). Er weist nach, dafs das in den Weinabsätzen von Ihm aufgefundene Ferment weder durch Zusatz von Kreosot, noch durch Erhitzen auf 55 bis 65⁰ seine Fähigkeit einbüfst, Rohrzucker in Traubenzucker zu verwandeln. Nach Seiner Angabe besteht dasselbe in nor-

(1) Compt. rend. LXIX, 577; Instit. 1869, 281; J. pharm. [4] X, 289; Monit. scientif. XI, 894. — (2) Jahresber. f. 1865, 827. — (3) Ann. chim. [4] XV, 107; J. pharm. [4] IX, 43; Dingl. pol. J. CXCII, 245; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 244. — (4) Dingl. pol. J. CXCI, 75. — (5) Dingl. pol. J. CXCV, 552 aus Armengaud's Génie industriel, December 1869, 317; Monit. scientif. XI, 176; J. pharm. [4] X, 207. — (6) Jahresber. f. 1865, 827. — (7) Compt. rend. LXIX, 645, 693, 748, 905, 938, 973, 1048; Monit. scientif. XI, 922, 998, 1046, 1048, 1073, 1076, 1142, 1157; Instit. 1869, 337; J. pharm. [4] X, 384. — (8) Compt. rend. LXIX, 892; Monit. scientif. XI, 1072; Bull. soc. chim. [2] XIII, 378; J. pharm. [4] XI, 183. — (9) Jahresber. f. 1865, 828.

malen Weinen aus Microzymas, welche durch ihre physiologische Wirkung eine langsame Gährung (das Reifen der Weine) bedingen. Bei Gegenwart gewisser Substanzen, wie z. B. Essigmutter, sollen dieselben jedoch andere Processe hervorrufen können. Er glaubt nun, dafs das Reifen und Conserviren der Weine ganz von der Begünstigung der Erzeugung gutartiger Organismen abhängt und hält die Weinerhitzung für ein hierzu geeignetes Mittel. Ein anderes soll darin bestehen, durch die Gährung eine möglichst vollständige Zerstörung des Zuckers herbeizuführen, da besonders diejenigen Weine zum Umschlagen geneigt sind, welche durch ihren Zuckergehalt Fermente ernähren können.

Wein.

Scoutetten (1) berichtet über eine auffällige Verbesserung von Wein, welche nach der Zertrümmerung der denselben enthaltenden Fässer durch den Blitz beobachtet wurde. Er betrachtet dieselbe als eine Wirkung der Electricität und erwähnt den günstigen Erfolg, welchen Bouchotte durch vierwöchentliche Behandlung von Rothwein mit einem constanten electrischen Strom erlangte.

Weingeist.

W. Schultze (2) macht ausführliche Mittheilungen über den Betrieb einer grofsen Maisbrennerei in Ungarn. In dieser wird fein gemahlener Mais zuerst in grofsen Bottichen in einer, mit Hülfe des Hatscheck'schen (3) Schwefelverbrennungsofens dargestellten schwachen Lösung von schwefliger Säure in Wasser eingeweicht. Da stinkende Fäulnifs auf Kosten der Alkoholausbeute eintritt, wenn das Weichen länger als 20 bis 24 Stunden fortgesetzt wird, so bringt man das Maismehl, dessen Partikelchen sich jetzt weich und butterartig anfühlen, nach dieser Zeit in eiserne Kästen, verdünnt dasselbe zu einem flüssigen Brei und erhitzt durch Dampf auf 87°,5. Während der

(1) Compt. rend. LXIX, 1121; Monit. scientif. XI, 1162; Bull. soc. chim. [2] XIII, 378; Dingl. pol. J. CXCV, 382; Chem. News XX, 284. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 83. — (3) Jahresber. f. 1868, 927.

Weingeist. 1 bis 2 Stunden dauernden Digestion wird Gerstengrünmalz aufs Feinste zerquetscht, mit kaltem Wasser eingemaischt und dann dem Maisbrei in solcher Menge zugemischt, dafs diese Hauptmaische aus 83,15 pC. Maismehl und 16,85 pC. Gerste besteht. Nach zweistündigem Erwärmen auf 65° bringt man dieselbe auf schwimmende eiserne Kühlschiffe und nach der rasch erfolgten Kühlung in Gährbottiche, in welchen die Hefenmaische zu ihr hinzugesetzt wird. Diese enthält 60,75 pC. Roggenschrot und 39,25 pC. Gerste; 13,87 pC. derselben werden mit 86,13 pC. Hauptmaische vermischt. Die Anstellungstemperatur beträgt meist 29 bis 30°; sie veranlafst das rasche Eintreten einer sehr lebhaften Gährung, welche nach 16 bis 18 Stunden beendigt ist. Die Concentration der Maische wird von 13 bis 14 pC. durch die Vergährung auf 1 bis $1^2/_5$, in ungünstigen Fällen auf 2 bis $2^2/_5$ pC. nach Balling's Saccharometer erniedrigt. Auf der vergohrenen Flüssigkeit sammelt sich stets eine starke Schicht dunkelrothen Maisöles; der sofort abdestillirte Spiritus besitzt einen unangenehmen Geruch und Geschmack, läfst sich aber leicht durch Destillation in hohen Colonnenapparaten raffiniren. Die Schlempe dient als Viehfutter.

J. Bell (1) weist nach, dafs der stechende Geruch, welchen der Reisspiritus gewöhnlich zeigt, von Acrylaldehyd herrührt. Er führt die Bildung desselben auf die Einwirkung der Schwefelsäure, welche zur Umwandlung der Stärke in Traubenzucker dient, auf das, in den (in einer Probe 0,62 pC. betragenden) fettigen Bestandtheilen des Reises enthaltene Glycerin zurück, und erklärt hierdurch die beobachtete Abhängigkeit seiner Quantität von der bei jener Umwandlung eingehaltenen Temperatur und der besseren oder schlechteren Schälung des Reises.

S. Stenberg (2) wurde durch den bekannten Gehalt

(1) Chem. News XX, 143. — (2) J. pr. Chem. CIV, 441 aus

des isländischen Mooses an Stärke und durch Säuren leicht angreifbarer Cellulose veranlafst, verschiedene Flechtenarten auf ihre Verwendbarkeit zur Spiritusbereitung zu prüfen. Nach einer Reihe von Versuchen bezüglich der sowohl aus ihrer Stärke, wie ihrer Cellulose erhaltbaren Traubenzuckermengen und der Feststellung, dafs sich Schwefel- und Salzsäure hinsichtlich der Zuckerausbeute völlig gleich kommen, führte Er folgendes Verfahren im Grofsen durch. Rennthierflechten (Cladonia rangiferina, Hoffm.) wurden, wenn unrein mit Hülfe von 7 pC., wenn rein und trocken von 10 pC. Salzsäure von 1,165 spec. Gewicht in Zucker übergeführt, darauf die Säure mit Kreide, oder besser mit Soda neutralisirt (um die Schlempe als Viehfutter verwenden zu können) und nun die Maische bis zu einem Zuckergehalt von 5 pC. verdünnt, da sich diefs für den guten Verlauf der Gährung erforderlich zeigte. Durch letztere wurden $^7/_{10}$ bis $^8/_{10}$ des vorhandenen Traubenzuckers, welcher 60 bis 68 pC. vom Gewicht der lufttrockenen Flechte betrug, in Alkohol umgewandelt. Der durch Destillation erhaltene Branntwein hatte einen schwach mandelartigen Geschmack, wenn die Flechte rein und nicht mit Nadeln und Zapfen von Fichten verunreinigt war, die einen Genevergeschmack hervorriefen. Das nebenher entstehende Fuselöl, ganz verschieden von dem des Getreides und der Kartoffeln, liefs sich mit Holzkohle vollkommen entfernen und aus dem Weingeist wurde eine recht gute Essigsäure bereitet.

Weingeist.

W. Artus (1) entfuselt Branntwein ohne Destillation auf kaltem Wege durch eine wiederholte Behandlung mit

Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868, Nr. I, 17 und J. pr. Chem. CVI, 416 aus Om tillverkning af lafbränvin. Stockholm 1868; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 118; XXXIII, 347; Arch. Pharm. CLXXXIX, 126; Monit. scientif. XII, 192. — (1) Dingl. pol. J. CXCI, 175 aus Vierteljahrsschr. f. techn. Chem. IX, 184; Chem. Centr. 1869, 544; Bull. soc. chim. [2] XII, 164.

Weingeist. linsengroſsen Holzkohlenstückchen, welche mit reiner Thonerde (durch Tränken mit Alaun- und Sodalösung) imprägnirt und dann ausgeglüht worden sind.

G. Krämer und A. Pinner (1) fanden in dem sogenannten Vorlauf aus der Fabrik von Kahlbaum, welcher bei der Rectification des Rohspiritus gleich zu Anfang, sobald der Wasserdampf in die Blase dringt, erhalten wird, hauptsächlich Aldehyd, Alkohol und eine Flüssigkeit von äuſserst stechendem Geruch, die sich in Wasser zwar löst, aber nicht damit mischbar ist. Im braunen öligen Destillationsrückstand war eine an Essigsäure gebundene Base vorhanden, welche durch Destillation mit Kalk erhalten werden konnte, aber leicht Ammoniak abspaltete. Die stechend riechende Flüssigkeit, so wie die Base traten in äuſserst geringer Menge auf. Ein Vorlauf aus der Fabrik von Götte und Zimmermann in Halberstadt, aus Melassespiritus stammend, enthielt neben Aldehyd eine bei 76 bis 78° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit (nach der vorläufigen Untersuchung eine lose Verbindung von Alkohol mit einem aldehydartigen Körper), groſse Mengen von Acetal (Siedepunkt bei 103 bis 105°, Dampfdichte 57,8) und ein noch höher siedendes Oel in sehr geringer Menge. Der Aldehyd, so wie die anderen Oxydationsproducte des Alkohols entstehen wahrscheinlich bei dem Passiren des Rohspiritus durch eine Reihe von Kohlenfiltern, wo derselbe mit groſsen Quantitäten Luft längere Zeit in Berührung bleibt.

Aus dem gegen Ende der Rohspiritusrectification aufgefangenen öligen Nachlauf wurde durch vorsichtige Destillation eine groſse Menge Alkohol, dann eine constant bei 88 bis 89° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 401; Zeitschr. Chem. 1869, 690; Chem. Centr. 1869, 909; N. Rep. Pharm. XVIII, 660; Bull. soc. chim. [2] XIII, 341.

und endlich ein milchig trübes Destillat erhalten, das sich beim Stehen in Wasser und käufliches Fuselöl theilte. Nach dem Trocknen der bei 88 bis 89° siedenden Portion blieb eine Flüssigkeit, die bei 82° zu sieden begann und bei 116° fast vollständig überdestillirt war. Durch partielle Einwirkung von Natrium wurden hieraus größere Mengen eines bei 107 bis 108° siedenden Alkohols gewonnen, der sich sowohl durch seinen Siedepunkt, wie durch seinen Essigäther und seine Säure, deren Silbersalz analysirt wurde, als Butylalkohol erwies. Die Reindarstellung von Propylalkohol gelang jedoch bis jetzt nicht, wahrscheinlich wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Amyl-, Isoamyl- und Isobutylalkohol, außer denen vielleicht noch Methyl- und Caprylalkohol u. s. w. im Fuselöl vorhanden sind.

Weingeist.

Dubosc (1) in Havre sucht mit Hülfe eines Röhrenkühlers die in dem Rauch der Holzfeuerungen enthaltene Essigsäure zu gewinnen

Essig.

G. Tissandier (2) prüft Essig auf Verfälschungen mit Mineralsäuren durch 20 Minuten währendes Kochen von 50 CC. desselben mit 0,01 bis 0,02 Grm. Stärke. Der Essig ist rein, wenn sich nach der Abkühlung durch Jodtinctur die Stärkereaction hervorrufen läßt.

F. Sestini (3) untersuchte verschiedene, 50 bis 200 Jahr alte Proben Gewürzessig aus Modena, welche eine dunkle Farbe, aromatischen Geruch und sehr sauren, angenehmen Geschmack haben. Dieselben sind dick, trüben sich nicht weiter auf Wasserzusatz, geben aber mit Alkohol reichliche dunkelfarbige Niederschläge. Das spec. Gewicht schwankte von 1,19 bis 1,32, der Gehalt an Wasser von 42 bis 62 pC., an Essigsäurehydrat von 7,05 bis 10,01 pC., an festen Säuren von 0,77 bis 1,93 pC., an Ulminsubstanzen von 2,07 bis 5,53 pC., an anderen festen organischen

(1) Monit. scientif. XI, 344. — (2) Monit. scientif. XI, 36. — (3) Bull. soc. chim. [2] XI, 119.

Substanzen von 18,46 bis 44,45 pC., an Asche von 0,95 bis 2,03 pC. Unter den flüchtigen Säuren fand sich etwas Ameisen- und in einem Fall Baldriansäure. Aufser der Ulminsäure wurden Glucin- und Apoglucinsäure nachgewiesen, welche im Lauf der Zeit durch Einwirkung der freien Säuren auf die vorhandenen zuckerhaltigen Substanzen entstehen.

Eis. B. H. Paul (1) giebt eine durch Abbildungen erläuterte Uebersicht über die bis jetzt in Gebrauch gekommenen Eismaschinen.

Toselli (2) construirte einen Apparat, der zur Eiserzeugung mit Hülfe einer aus gleichen Theilen von salpeters. Ammoniak, kohlens. Natron und Wasser bestehenden Kältemischung dient.

Wasser. Günning (3) weist darauf hin, dafs in den Niederlanden jetzt allgemein Eisenchlorid angewendet werde, um trübes Flufs- oder Canalwasser als Trinkwasser tauglich zu machen. Er versucht den bei dieser Reinigung stattfindenden Vorgang zu erklären, indem Er denselben auf die bei der Verdünnung der Salzlösung eintretende Dissociation zurückführt.

Ziurek (4) fand, dafs Wasser beim Aufbewahren in Zinkgefäfsen Zink auflöst, und zwar um so mehr, je reicher das Wasser an Chlorverbindungen ist und je länger es in dem Zinkgefäfs steht. Durch Kochen wird das gelöste Zink nicht ausgeschieden, sondern das Lösungsvermögen des Wassers gesteigert. Wasser von geringem Chlorgehalt hatte in längerer Zeit 1,0104 Grm. Zink im Liter aufgenommen, und es ist daher das Anstreichen der Zinkbehälter,

(1) Monit. scientif. XI, 479. — (2) Monit. scientif. XI, 175; Chem. News XX, 168. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 650; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 331; N. Rep. Pharm. XIX, 314; Dingl. pol. J. CXCVI, 170; Chem. Centr. 1870, 149; Chem. News XIX, 239. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 518 aus Der Bierbrauer 1869, Nr. 8; Chem. News XX, 227.

die als Sammelbassins für Wasserleitungen angewendet werden, mit Ockerfarbe oder Asphaltlack dringend zu empfehlen.

Wasser.

T. L. Phipson (1) verglich die Wirkung destillirten, Brunnen- und Themsewassers auf verschiedene Metalle bei Gegenwart von Luft. Blei, Kupfer, Zink und eine Legirung von Blei, Antimon und Zinn wurden gelöst, Eisen nur oxydirt, Blei von destillirtem und von Themsewasser, obgleich dieses schwefels. und kohlens. Salze enthält, fast gleich stark angegriffen.

H. Köhler (2) bespricht die Anwendbarkeit bleierner Utensilien und Leitungsröhren für das Hausgebrauchswasser unter eingehender Benutzung der darüber vorhandenen Literatur.

Essbare Erde.

M. Hebberling (3) analysirte eine aus der Regentschaft Berbek, Residenzie Kedirie auf Java, stammende Erde, welche von den Javanen gegessen wird. Er fand in derselben, einem eisenschüssigen, sehr fetten Thon a), so wie in dem durch das dreifache Volumen kalter Salzsäure löslichen Theil :

	a)	b)
Kieselerde	39,771	0,411
Eisenoxyd	9,806	6,681
Thonerde	25,939	4,807
Kalk	3,025	0,225
Magnesia	1,352	0,079
Manganoxydul	0,591	—
Kali	0,572	0,073
Natron	3,858	0,152
Wasser und flüchtige Substanzen (mit 0,506 pC. NH_3)	14,801	
	99,715	12,428.

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 73. — (2) N. Rep. Pharm. XVIII, 193. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 558; Dingl. pol. J. CXCIV, 88; Chem. News XX, 249.

Brennstoffe. Heizgas.

C. Westphal und A. Pütsch (1) beabsichtigen in Fürstenwalde billiges Gas für Heizzwecke durch Destillation von Braunkohlen zu erzeugen und unter einem Druck von 7 Pfund auf den Quadratzoll durch 4 Fuſs weite Eisenblechröhren nach Berlin zu leiten. Ziurek fand in versuchsweise dargestelltem Gas von 0,5451 spec. Gewicht 42,36 pC. H, 40,00 pC. CO, 11,37 pC. C_2H_4, 3,17 pC. N, 2,01 pC. CO_2 und 1,09 pC. condensirbare Kohlenwasserstoffe.

Braun- und Steinkohlen.

C. v. Hauer (2) bestimmte den Wasser-, Aschen- und Schwefelgehalt und das Bleireductionsvermögen verschiedener Braunkohlen von Budafa in Ungarn, Twenypak bei Krakau, Batony, Hidas bei Fünfkirchen, Béla bei Warasdin, Ljubeli bei Varasdin-Teplitz, Homberg in Kärnthen und den Arco-Valley'schen Gruben in Oberösterreich, ferner von Steinkohle von Miröschau bei Pilsen, solcher aus der Gegend von Baden und von Coaks aus den Anstalten zu Peterswald und Karwin.

G. Hinrichs (3) glaubt die auch von Richters (4) beobachtete Gewichtszunahme der Steinkohle bei längerem Erhitzen (welche z. B. bei einer Kohle aus Marron County in Jowa bei Einhaltung einer Temperatur von 115° in $3^1/_2$ Stunden 4,474 pC. betrug, nachdem während des zweistündigen Trocknens ein Verlust von 9,813 pC. stattgefunden hatte) zur Unterscheidung letzterer von Braunkohle, Anthracit und Torf benutzen zu können. Dieselbe rührt wahrscheinlich von einer Oxydation des Bitumens her, jedenfalls nicht von der des Schwefelkieses, da sie auch bei den Kohlen erfolgt, welche eine ganz weiſse Asche liefern. Wegen dieser Eigenthümlichkeit berechnet

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 357 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 43. — (2) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 344, 427. — (3) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 63; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 132; Chem. News XIX, 282. — (4) Jahresber. f. 1868, 971.

Er als Feuchtigkeitsgehalt der Steinkohlen nur den durch einstündiges Erwärmen des feinen Pulvers auf 105 bis 110° eintretenden Gewichtsverlust.

Stein- und Holzkohlen.

E. Richters (1) stellte durch Versuche fest, daſs sowohl vollkommen trockene wie lufttrockene Steinkohle ebenso aus trockener, wie mit Wasserdampf gesättigter Luft Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt, ohne dafür Kohlensäure abzuscheiden. (Je 20 Grm. Pulver absorbirten in 8 Tagen 6,4 bis 7,2 CC.) Der vorhandene Schwefelkies kann hierbei keine Rolle spielen, da er in trockener Luft ganz unveränderlich ist, in feuchter aber wegen seiner geringen Menge (höchstens 0,42 pC.) keinen Einfluſs auf das Resultat äuſsern würde. Dieſs bestätigen auch die Veränderungen, welche die Kohle bei der Behandlung mit Lösungen von Eisenoxydsalzen erleidet, indem sich durch die Elementaranalyse der mit verdünnter Schwefelsäure von ausgeschiedenem Oxyd befreiten Substanz ausnahmslos eine Zunahme des Sauerstoffgehalts derselben (von 9,85 bis auf 10,71 pC. bei Abnahme des Kohlenstoffs von 84,76 bis auf 83,96 pC. und von 11,00 bis auf 13,25 pC. O bei Abnahme des C von 84,15 bis auf 82,03 pC. unter fast völligem Gleichbeiben des H-Gehaltes) nachweisen läſst.

Auch Meilerkohle aus Fichtenholz zeigte, nachdem ihr Gewicht bei 100° constant geworden war, bei stärkerem Erwärmen nach einiger Zeit eine Gewichtsvermehrung. Diese betrug nach 36stündigem Erhitzen auf 150° bei verschiedenen Proben 1,83 bis 2,46 pC. und sogar nach dem Austreiben angezogener Feuchtigkeit oder dem Verdampfen zugebrachten Wassers durch Trocknen bei 100° wurde wieder das vorher beobachtete erhöhte Gewicht gefunden. Kohle von Eichen- und Buchenholz nahm 1,51 bez. 1,61 pC. an Gewicht zu und die Aenderungen im Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt, die durch die Behandlung mit Eisenoxyd-

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 51.

Stein- und Holzkohlen.

salzlösungen herbeigeführt wurden, waren bei ihr noch gröfser, wie die bei der Steinkohle beobachteten.

A. Scheurer-Kestner und C. Meunier (1) geben als Fortsetzung Ihrer Untersuchungen über die Verbrennung der Steinkohlen (2) die Resultate, welche Sie mit Hülfe eines Dampfkessels mit drei Siederöhren und sechs Vorwärmern erhalten haben. Sie schicken voraus, dafs sich die bei der Verbrennung erzeugte Wärme in folgender Weise theilt: 1) in die zur Verdampfung des Wassers erforderliche, 2) die, welche den entweichenden Gasen und dem Rufs, 3) dem in die Asche gelangenden und deshalb verloren gehenden Brennmaterial entspricht, 4) die in den gasförmigen Verbrennungsproducten und den zu diesen gehörenden Wasserdämpfen enthaltene, und 5) die, welche durch das Mauerwerk und durch Flächenausstrahlung verloren geht. Der Versuch ergab, dafs die unter 3) erwähnte Wärmemenge vernachlässigt werden kann; 5) entspricht der Differenz zwischen den durch das Calorimeter und der Summe der bei der Kesselheizung gefundenen Wärmeeinheiten. Die Werthe sämmtlicher Verbrennungswärmen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher sich alle Angaben auf 1 Kil. reiner Kohlen beziehen :

(1) Compt. rend. LXVIII, 608; LXIX, 412; Bull. soc. chim. [2] XII, 421; Instit. 1869, 266; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 557. — (2) Jahresber. f. 1868, 968.

Kohle von	Im Dampf		In den gasförmigen Verbrennungsproducten		Im Rufs		Im Wasserdampf der Verbrennungsproducte		In den brennbaren Gasen		Summe		Gefundene Verbrennungswärme (1)	Differenz		Verdampftes Wasser von 0° in Kil.
	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente		Wärme-Einheiten	Procente	
Ronchamp	5899	65,0	470	5,1	35	0,4	270	3,0	448	4,9	7132	78,4	9117	2000	21,9	9,16
Saarbrücken :																
Friedrichsthal	4986	59,0	372	4,4	63	0,7	282	2,9	498	7,0	6262	74,0	8457	2159	25,5	7,73
Duttweiler	5317	60,8	443	5,0	33	0,4	288	2,8	595	5,0	6481	74,0	8724	2193	25,2	8,25
Luisenthal	4698	57,2	315	3,8	61	0,7	295	3,7	838	9,7	6181	75,1	8215	2044	25,2	7,29
Altenwald	5323	61,3	481	5,6	34	0,4	303	3,2	438	3,2	6376	73,7	8633	2219	23,4	8,27
Heinitz	5050	59,4	443	5,1	49	0,5	268	3,5	273	6,8	6374	75,2	8487	2078	25,5	7,83
Sulzbach	4994	59,2	486	5,7	33	0,4	303	3,1	604	5,3	6225	73,6	8451	2185	24,6	7,76
Von der Heydt	4990	59,2	457	5,4	49	0,6	321	3,4	450	7,3	6397	75,9	8462	2021	25,8	7,72
Blanzy :																
Montceau	5067	60,6	476	5,7	62	0,7	325	3,3	624	6,0	6387	76,3	8325	1885	23,6	7,41
Anthracitartig	5520	60,8	702	7,7	35	0,3	288	2,1	500	4,9	6952	75,8	9100	2108	22,7	8,69
Creusot	5900	62,8	691	7,3	35	0,3	224	2,0	247	2,4	7053	74,8	9412	2330	24,5	9,15
$^{2}/_{3}$ Creusot, $^{1}/_{3}$ Ronchamp	6230	67,2	619	6,6	36	0,3	246	2,3	228	2,4	7332	78,8	9310	1951	21,0	9,68
Holzkohle	4892	60,8	852	10,5	0	0	0	0	168	2,1	5912	73,4	8080	2168	26,6	7,62

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 971, letzte Spalte der Tabelle.

Steinkohlen.

Die angegebenen Werthe sind mittlere, da sie durch Versuche von mehrtägiger Dauer erhalten wurden.

Ferner wird die Untersuchung von vier aus dem Becken von Creusot stammenden Kohlen mitgetheilt. Sie betrifft:

1) eine anthracitartige Kohle aus dem St. Peterschacht;
2) „ magere „ „ „ St. Paulschacht;
3) „ halbfette „ „ „ „
4) „ Fettkohle „ „ Chaptalschacht.

	Zusammensetzung der rohen				der reinen Kohle			
	1)	2)	3)	4)	1)	2)	3)	4)
Wasser	1,76	1,19	0,79	0,42				
Kohlenstoff	87,36	87,67	87,04	87,18	92,36	90,79	90,07	88,40
Wasserstoff	3,47	4,09	3,97	4,35	3,66	4,24	4,10	4,41
Asche	3,63	2,25	2,52	1,06				
Sauerstoff u. Stickstoff	3,75	4,80	5,68	6,99	3,98	4,97	5,83	7,19
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	1)	2)	3)	4)
Gefundene Verbrennungswärme . . .	9409	9428	9419	9628
Berechnete „ . . .	8584	8732	8689	8668
Ueberschufs d. ersteren über d. letztere	825	696	730	960

Die Fettkohle zeigt, obwohl sie mehr Sauerstoff enthält, als die übrigen Kohlen, weitaus die gröfste Verbrennungswärme. Es läfst sich also aus der Elementaranalyse kein Schlufs auf letztere ziehen. Diefs wird durch die merkwürdige Thatsache bestätigt, dafs die Verbrennungswärme einer Kohle von Ronchamp, welche gleiche Zusammensetzung mit obiger Fettkohle hat (C 88,42 pC., H 4,41 pC., O + N 7,17 pC.), nur 9117 Wärmeeinheiten beträgt, also von jener der letzteren um 500 Einheiten abweicht. Es ist jedoch eine erhebliche Differenz in der Zusammensetzung der flüchtigen Bestandtheile beider zu constatiren:

	Kohle von Ronchamp	Kohle von Creusot
Kohlenstoffgehalt des festen Rückstandes	71,60	80,01
„ „ vergasbaren Theiles	16,80	8,41
	88,40	88,42.

Belgische Kohle von Denain 1) und Anzin 2) ergab : Steinkohlen.

	als Zusammensetzung der rohen 1)	2)	der reinen Kohle 1)	2)
Wasser	1,14	1,03		
Kohlenstoff	77,68	78,78	83,94	84,47
Wasserstoff	4,10	3,92	4,43	4,21
Sauerstoff u. Stickstoff	10,73	10,55	11,63	11,32
Asche	6,35	5,72		
	100,00	100,00	100,00	100,00.

	1)	2)
Gefundene Verbrennungswärme	9085	9257
Berechnete „	8306	8273
Ueberschufs der ersteren über die letztere	749	984

	1)	2)
Kohlenstoffgehalt des festen Rückstandes	70,35	77,24
„ „ vergasbaren Theiles	13,59	7,23
	83,94	84,47.

W. R. Hutton (1) gab in einem Vortrag über Steinkohlenrauch folgende Analyse der vortrefflichen Kohle von Wishan in Schottland : Wasser 2,8 pC., Schwefel 0,4 pC., flüchtige Bestandtheile 36,9 pC. (C 14,0 pC., H 6,0 pC., O 15,9 pC., N 1,0 pC.), fester Kohlenstoff 56,3 pC., Asche 3,6 pC., und verglich ferner die Zusammensetzung von Rufs aus London a) und aus Glasgow b). Diese ist :

	C	Theer	NH_3	KO	NaO	CaO	MgO
a)	53,18	18,00	1,75	0,20	0,34	1,00	0,30
b)	35,7	15,0	2,8	0,3	0,3	0,8	Spur

	PO_5 mit CaO u. Al_2O_3	FeO	SO_3	Cl	C_2NS_2	CO_2	Sand	Wasser
a)	2,08	0,40	4,60	Spur	0,25	0,70	14,40	2,80
b)	3,2	0,7	7,9	0,4	—	Spur	25,7	7,2.

Der hohe Gehalt des letzteren an Sand und Wasser schien Ihm eine Verfälschung anzudeuten. Er erwähnte, dafs neuerdings beträchtliche Mengen von Rufs nach West-

(1) Chem. News XX, 307.

indien verschifft werden, da man glaubt durch denselben das Wachsthum des Zuckerrohrs befördern zu können. Nach Seinem Vorschlag soll die Rauchbildung dadurch vermieden werden, dafs man alle Kohlen einer unvollständigen Destillation unterwirft, dieselben also unter Gewinnung von Theeröl, Ammoniak und Gas in weiche Coaks verwandelt, die ausreichend flüchtige Substanz zurückhalten, um zur Kesselheizung und zum häuslichen Gebrauch genügend entzündlich zu bleiben.

Petroleum. H. Sainte-Claire Deville (1) theilt Seine weiteren Versuche (2) mit über die Anwendung von Petroleum und schweren Steinkohlentheerölen zur Heizung. Er bespricht zuerst die auf einem Dampfschiff getroffenen Einrichtungen zur Verbrennung derselben, die im Wesentlichen aus einem senkrecht stehenden, zur Erhitzung der Luft dienenden Rost, welcher durch seine Oeffnungen nur das zur Verhinderung der Rauchbildung erforderliche Volumen durchläfst, mit dahinter befindlicher Ofensohle aus feuerfestem Thon, auf welche das zu verbrennende Oel auftropft, zusammengesetzt sind, ähnlich der von P. Audouin (3) construirten Flammofen- und Dampfkesselfeuerung. Darauf beschreibt Er die in Gemeinschaft mit C. Dieudonné für die Heizung von Locomotiven gemachten Abänderungen (schräg liegende Roststäbe mit Rinnen, in welchen das Oel herabsickert und gänzlich verdampft, ehe es auf die Sohle gelangt) und die damit erzielten Resultate und geht dann zur Bestimmung der Verbrennungswärme über. Diese wurde aus dem Gewicht des in einem Röhrenkessel verdampfenden Wassers er-

(1) Compt. rend. LXVIII, 349, 485, 686; LXIX, 933; Instit. 1869, 50, 89, 347, 363; Monit. scientif. XI, 235, 299, 1075; J. pharm. [4] X, 34, 125; Bull. soc. chim. [2] XII, 423; Dingl. pol. J. CXCII, 204; CXCIII, 61, 124; CXCV, 209. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 975. — (3) Ann. chim. [4] XV, 30; Dingl. pol. J. CXCI, 28; Chem. Centr. 1869, 734.

mittelt und zeigte sich bei sauerstofffreien Oelen kleiner, Petroleum. bei sauerstoffhaltigen gröfser als die nach dem Dulong'-schen Gesetz berechnete.

Untersucht wurden : 1) Natürliches Oel von Bechelbronn, 2) rohes Petroleum von Bechelbronn (enthält 0,25 pC. Stickstoff und 0,05 pC. Asche), 3) Petroleum von Schwabwiller (Niederrhein); 4) ebendaher, 5) von Gabiau (Hérault), 6) aus Hannover (Aedesse), 7) ebendaher (Witze), 8) ebendaher (Oberg), 9) aus Ostgalizien, 10) aus Westgalizien, 11) aus Circassien, 12) ebendaher, 13) aus der Wallachei (Ploësti), 14) ebendaher, 15) aus Parma (Marzolaro), 16) ebendaher (Neviano de'Rossi), 17) aus Piemont (Retorbido), 18) von Zante, 19) Rohpetroleum aus Westcanada (Grand-Manitoulin), 20) aus Bothwell (Westcanada), 21) aus Petrolia (Westcanada), 22) Rohpetroleum aus Westcanada, 23) aus Westvirginien (Roger's Gulch, Gutherie Wall), 24) ebendaher (Mecook), 25) aus Birma (Rangoon), 26) aus China (Foo-choo-Foo), 27) Schieferrohöl von Vagnas (Ardèche), 28) Schieferöl von Autun, 29) schweres Kiefernöl. Wir müssen uns begnügen, die Zusammensetzung und das specifische Gewicht der Rohöle wiederzugeben, unter Weglassung der Resultate der fractionirten Destillation und der Analyse und Dichtigkeitsbestimmung der destillirten Oele. Die aufgeführten Ausdehnungscoëfficienten werden später als irrig bezeichnet, und wir verweisen bezüglich der für ihre Berechnung aus dem spec. Gewicht dienenden Formel auf die betreffende Notiz (1).

(1) Compt. rend. LXIX, 1007.

Petroleum.

Procentische Zusammensetzung				Spec. Gewicht		
Nr.	C	H	O	bei 0°	bei	
1	85,6	9,6	4,5	0,968	50,6°	0,935
2	85,7	12,0	2,3	0,892	50°	0,857
3	86,2	13,3	0,5	0,861	„	0,828
4	79,5	13,6	6,9	0,829	51,8°	0,795
5	86,1	12,7	1,2	0,894	50°	0,731
6	80,4	12,7	6,9	0,892	48,2°	0,860
7	86,2	11,4	2,4	0,955	50,6°	0,925
8	84,4	11,5	4,1	0,944	48,2°	0,915
9	82,2	12,1	5,7	0,870	50°	0,836
10	85,3	12,6	2,1	0,885	„	0,852
11	85,3	11,6	3,1		20°	0,9405
					58°	0,904
12	84,2	12,4	3,4	0,887	„	0,850
13	82,6	12,5	4,9	0,862	50,8°	0,828
14	83,0	12,2	4,8	0,901	„	0,868
15	84,9	11,4	3,7	0,938	„	0,905

Procentische Zusammensetzung				Spec. Gewicht		
Nr.	C	H	O	bei 0°	bei	
16	81,9	12,5	5,6	0,809	52,6°	0,770
17	86,4	12,2	1,4	0,919	„	0,884
18	82,6	11,8	5,6	0,952	50°	0,921
19	83,0	14,6	2,4	0,828	51,8°	0,801
20	84,3	13,4	2,3	0,857	50°	0,838
21	84,5	13,5	2,0	0,870	„	0,851
22	82,7	13,5	3,8	0,844	51,8°	0,815
23	83,2	13,2	3,6	0,857	50,8°	0,824
24	83,6	12,9	3,5	0,897	„	0,866
25	83,8	12,7	3,5		28,2°	0,875
					60°	0,855
26	83,5	12,9	3,6	0,860	55°	0,822
27	80,3	11,5	8,2 (1)	0,911	50°	0,874
28	79,7	11,8	8,6 (1)	0,870	60°	0,829
29	87,1	10,4	2,5	0,985	50,6°	0,952

(1) Sauerstoff mit viel Stickstoff.

In der folgenden Zusammenstellung der Verbrennungswärme betreffen Nr. 1a bis 12a die Oele, deren Analyse im Jahresber. f. 1868, 975 und 976 angegeben wurde :

Nr.	1a	2a	3a	4a	5a	6a
Gefundene Wärmeeinheiten : im Wasserdampf	8960	8943	8635	9101	9384	8668
in den Kamingasen	1144	1203	1252	1219	1199	1035
durch Strahlung verloren	76	77	76	79	89	68
Gesammte Verbrennungswärme von 1 Kil. Oel	10180	10223	9963	10399	10672	9771

Nr.	7a	8a	9a	10a	11a	12a
Gefundene Wärmeeinheiten : im Wasserdampf	7983	8557	9306	8469	8754	8786
in den Kamingasen	866	1502	1410	1053	1349	842
durch Strahlung verloren	67	62	115	71	80	80
Gesammte Verbrennungswärme von 1 Kil. Oel	8916	10121	10831	9593	10183	9708

Nr.	2	3	9	10	27	28	29
Gefundene Wärmeeinheiten : im Wasserdampf	8839	9395	8709	9042	7871	8876	9005
in den Kamingasen	1111	991	1215	1113	1117	997	1005
durch Strahlung verloren	80	72	81	76	58	77	71
Gesammte Verbrennungswärme von 1 Kil. Oel	10020	10458	10005	10231	9046	9950	10081

Die vorhandenen Proben von den mit Nr. 4 bis 8 und 11 bis 26 bezeichneten Oelen waren zur Ausführung von Heizkraftbestimmungen zu klein. Zum Schluſs werden die Verbrennungswärmen verschiedener Producte zweier französischen Schieferöl- und Paraffinfabriken mitgetheilt; es sei nur erwähnt, daſs der Unterschied zwischen der Heizkraft der Roh- und der Schweröle der einen Fabrik gegen 200, der anderen aber nahezu 1000 Wärmeeinheiten beträgt.

E. H. v. Baumhauer (1) bespricht das Vorkommen des Petroleums in den holländischen Colonien in Ostindien. Er hat das spec. Gewicht verschiedener Proben desselben, so wie die Menge und das spec. Gewicht der daraus erhaltenen Destillationsproducte ermittelt. Die weitere Untersuchung ist von Deville ausgeführt worden (siehe oben Nr. 9a bis 11a).

E. Both (2) macht einige Angaben über ein Erdöl aus der Kirgisensteppe, welches erst bei 380° siedet und das spec. Gewicht 0,87 hat.

S. F. Peckham (3) destillirte vier Sorten californischen Rohpetroleums nach J. Young's (4) Methode unter Druck (30 bis 40 Pfund auf den Quadratzoll). Er gewann

(1) Arch. néerland. IV, 299; Instit. 1869, 232, 362; Monit. scientif. XII, 58. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 467; Chem. News XX, 203. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 9; Chem. News XIX, 182; Dingl. pol. J. CXCIII, 173. — (4) Jahresber. f. 1867, 946.

Petroleum. hierdurch aus dem Oel 1) der Hayward Petroleum Company von 0,9023 spec. Gewicht, 2) von der Pico Quelle von 0,8932 spec. Gewicht, 3) von Canada Laga von 0,9184 spec. Gewicht, 4) von Maltha von 0,978 spec. Gewicht:

	1)	2)	3)	4)
raffinirtes Leuchtöl von 0,810 spec. Gew.	51,25	60,70	48,36	28,2 pC.
„ Schmieröl von 23 bis 25° Bé.	30,90	20,26	27,72	36,3 „
während die gewöhnliche Destillation an Leuchtöl nur lieferte	15,00	20,00	3,00	2,0 „

Hiermit widerlegt Er die von Hirsch ausgesprochene Ansicht, daſs zur Bildung leichterer Kohlenwasserstoffe aus schweren eine dem Siedepunkt der letzteren nahe liegende Temperatur genüge.

W. R. Hutton (1) bestimmte, bis auf welche Temperatur verschiedene Sorten von Petroleum, Harzöl, Paraffinöl, Theeröl und alkoholhaltigen Flüssigkeiten erwärmt werden müssen, damit ihre Dämpfe von einer entweder 1½ Zoll, oder ½ Zoll von der Oberfläche der Substanz entfernten Kerzenflamme entzündet werden.

J. Atfield (2) beschreibt den einfachen Wasserbadapparat, mit dessen Hülfe ermittelt wird, ob Petroleum der englischen Petroleumacte, welche 38° als niedrigste Entzündungstemperatur der Handelswaare festsetzt, Genüge leistet.

M. Zängerle (3) und C. O. Cech (4) gaben Methoden und Apparate zur gefahrlosen Aufbewahrung von Petroleum an.

Humphrey (5) schlägt vor, den beim Vulkanisiren des Caoutchoucs gebraucht werdenden Schwefelkohlenstoff durch das für die Gesundheit der Arbeiter vollkommen

(1) Chem. News XIX, 41; Dingl. pol. J. CXCII, 261. — (2) Chem. News XIX, 70; Dingl. pol. J. CXCII, 428. — (3) Dingl. pol. J. CXCIII, 122. — (4) Dingl. pol. J. CXCIV, 156. — (5) Monit. scientif. XI, 497 aus Scientific American; Bull. soc. chim. [2] XII, 76; Dingl. pol. J. CXCI, 87.

unschädliche Petroleum zu ersetzen. Dasselbe besitzt ebenfalls die Eigenschaft, Chlorschwefel zu lösen, mufs jedoch zu diesem Zweck sorgfältig entwässert werden. Man behandelt dasselbe deshalb zuerst mit 10 pC. concentrirter Schwefelsäure, decantirt und destillirt dann über gepulverten Aetzkalk (200 bis 250 Grm. für jedes Hectoliter), welchem etwas Braunstein hinzugefügt wurde.

Heizung.

Dorsett und Blyth (1) haben sehr günstige Erfolge mit der Anwendung flüssiger Brennstoffe zum Erhitzen von Schiffs- und Panzerplatten erzielt. Sie verdampfen schweres Steinkohlentheeröl (Kreosotöl) in einem verticalen Kessel und leiten die gespannten Dämpfe in dünnen Strahlen über eine durchbrochene Brücke in die nur wenig veränderten Glühöfen. Die Vortheile dieser Heizung liegen in dem, auf $^1/_3$ des bei Steinkohlenfeuerung erforderlichen, verminderten Zeitaufwand und der Möglichkeit, die Glühspanbildung zu verhüten.

C. Schinz (2) bespricht die verschiedenen Mittel der Brennstoffersparnifs bei metallurgischen und technischen Processen. Er betrachtet als solche unter vielfacher Verweisung auf Seine früheren Arbeiten (3) : 1) die Beschränkung der Ausdehnung der Ofenwände, 2) die Beschränkung der Leitungs- und Strahlungsfähigkeit der letzteren, 3) die vollkommene Verbrennung, 4) die Vorwärmung von Luft und Brennstoff, 5) die Darstellung brennbarer Gase ohne Stickstoff, 6) den gröfstmöglichen Brennstoffconsum in der Zeiteinheit und 7) die Verbrennung unter höherem Druck. Die Abschnitte 3) und 4) enthalten eine ausführliche Kritik einer Schrift von F. Krans über die Siemens'sche Regenerativfeuerung, 7) eine solche der Bessemer'schen Hochdrucköfen (4).

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 457 aus Engineering, Mai 1869, 324. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 307. — (3) Jahresber. f. 1862, 688; f. 1866, 865; f. 1867, 886; f. 1868, 906, 978. — (4) Jahresber. f. 1869, 1012.

Heizung.

Morin (1) theilt Versuche über die Schädlichkeit bis zur Rothgluth erhitzter eiserner Ofen für die Gesundheit mit, welche im Anschlufs an die von Deville und Troost (2) veröffentlichten angestellt wurden. Das Auftreten von Kohlenoxydgas ist sowohl durch die Untersuchung der im Blut enthaltenen Gase von Kaninchen, welche in einem durch Eisenöfen erwärmten Raum oder aus einem solchen geschöpfter Luft längere Zeit geathmet hatten, wie auch durch Absorption mittelst einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure constatirt worden. Bezüglich der Entstehung des Kohlenoxyds läfst sich immer nachweisen, dafs dasselbe nur dann gebildet wird, wenn die Oefen zur Rothgluth erhitzt werden. In diesem Fall kann entweder die Ofenwand von den Verbrennungsgasen durchdrungen, oder der Kohlenstoff des Gufseisens verbrannt, oder die in der Luft enthaltene Kohlensäure durch das Eisen zerlegt, oder der in der Zimmerluft vorhandene organische Staub zersetzt werden. Sämmtliche Uebelstände lassen sich durch Auskleidung des Feuerraums mit Ziegelsteinen oder feuerbeständigem Thon und Umhüllen der metallenen Röhren von Luftheizungen mit letzterem völlig vermeiden.

Leuchtstoffe. Materialverbrauch bei der Beleuchtung.

E. Willigk (3) hat im Anschlufs an eine noch nicht beendigte Arbeit über die relative Leuchtkraft von Leuchtstoffen ermittelt, wie grofs für eine Stunde Brenndauer der Gewichtsverlust verschiedener Talg-, Stearin-, Paraffin- und Wachskerzen, so wie der Verbrauch verschiedener

(1) Compt. rend. LXVIII, 1006; Instit. 1869, 137; Monit. scientif. XI, 474; J. pharm. [4] X, 204; Dingl. pol. J. CXCIII, 201; Chem. News XIX, 285. — (2) Jahresber. f. 1868, 973. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 497.

Lampen bei Anwendung von Rüböl und zwei Sorten Petroleum ist und in welchem Verhältnifs die Preise der verbrannten Materialien zu einander stehen. Es zeigte sich, dafs die Differenzen im Schmelzpunkt der Kerzen keine Erklärung der Verschiedenheit des Materialverbrauches ermöglichen.

Gasbeleuchtung.

S. Macadam (1) stellte Versuche über die vortheilhafteste Bereitung von Leuchtgas aus Cannelkohle an. Er bestimmte zuerst die Menge und Leuchtkraft des aus verschiedenen Sorten Cannelkohle, wenn diese jede für sich allein destillirt werden, erhaltenen Gases, berechnete aus den gewonnenen Daten, welche Mischungen der ihrer Leistungsfähigkeit nach billigsten Sorten aus der Tonne Material 10500 Cubikfufs Gas von 30 Wallrathkerzen Lichtstärke liefern müssen, und unterwarf dann je 6 Pfund von diesen einer Destillation. Es ergab sich, dafs das erhaltene Gas an Menge der berechneten nahezu gleich kommt, dafs aber seine Leuchtkraft die erwartete um 1,4 bis 2,5 Lichtstärken (6 bis 11 pC.) übertrifft. Der demnach vorhandene gröfsere Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen wird durch die schützende Wirkung der aus den schlechteren Kohlen entstandenen leichten Kohlenwasserstoffe auf die aus den bessern gleichzeitig gebildeten schweren gegen Zerlegung durch Hitze und Ausscheidung bei der Kühlung und Reinigung, so wie die veränderten Reactionen während der Destillation zu erklären gesucht.

A. Vogel (2) fand beim Durchleiten von Münchener Steinkohlengas durch gewogene Chlorcalciumröhren, dafs dessen Wassergehalt in den Monaten Februar und März dieses Jahres zwischen 0,06 und 0,11 Grm. im Cubikfufs schwankte. Mit Hülfe einer Kältemischung wurde Eis aus dem Gase gewonnen, in welchem sich durch das Nefs-

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 69. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 107; Chem. News XIX, 310.

Gasbeleuchtung. ler'sche Reagens Ammoniak, durch nach Schönbein präparirtes Guajakpapier Cyan nachweisen liefs. Bei der Behandlung mit Indigocarmin und Schwefelsäure trat Entfärbung ein, wobei sich Geruch nach Nitrobenzol entwickelte; es schien demnach das Ammoniak als salpeters. Salz vorhanden zu sein.

F. Engelhorn, H. Caro, A. und C. Clemm (1) liefsen sich ein Verfahren patentiren, Benzol aus Steinkohlengas dadurch zu gewinnen, dafs Lösungsmittel für ersteres, Steinkohlentheeröle, Petroleum, Schieferöle, fette Oele u. s. w. in innige Berührung mit letzterem gebracht und zeitweise der Destillation unterworfen werden.

Poselger (2) hat durch Versuche dargethan, dafs Leuchtgas, welches im Boden ausströmt, keinen nachtheiligen Einflufs auf darin wachsende Bäume und Gesträuche ausübt. Er führt eine Reihe von anderen Ursachen an, welche das so häufig undichten Gasleitungen zugeschriebene Absterben derselben veranlassen.

B. Silliman und H. Wurtz (3) untersuchten die bei Zumischung von atmosphärischer Luft zu Leuchtgas eintretende Verringerung der Lichtstärke. Folgende Tabelle giebt Ihre mit Gas der Manhattan-Gesellschaft in New-York erhaltenen Resultate :

(1) Monit. scientif. XI, 601; Dingl. pol. J. CXCIII, 333. — (2) Chem. News XX, 154 aus Journ. f. Gasbeleuchtung, Juli 1869. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 40; Chem. News XX, 154.

Gasbeleuchtung.

Spec. Gewicht des Leuchtgases	0,401	0,392	0,401	0,387	0,387	0,387	0,387	0,403	0,401
" " nach Zumischung von Luft	0,409	0,405	0,421	0,419	0,433	0,467	0,490	0,525	0,5515
Luftgehalt von 100 Th. Leuchtgas	1,96	3,15	1,50	1,61	1,61	1,61	1,61	1,12	1,61
" " " " nach Luftzusatz	3,01	4,97	3,75	4,61	6,54	13,32	17,79	21,88	26,29
Zugefügtes Luftvolumen . .	1,05	1,82	2,25	3,00	4,95	11,71	16,18	20,76	24,68
Leuchtkraft des Gases, in Lichtstärken	15,12	14,67	14,71	14,81	14,81	14,81	14,81	15,09	14,11
Leuchtkraft nach Luftzusatz	14,20	13,27	12,96	12,49	11,28	8,67	6,29	4,09	2,18
" des Gases nach Abzug der Luft	14,96	14,40	14,37	14,46	13,76	13,07	12,41	11,96	10,52
Leuchtkraft, Verlust durch Luftzusatz	0,92	1,40	1,75	2,32	3,53	6,14	8,52	11,00	11,93
Leuchtkraft, Verlust in Procenten	6,08	9,54	11,82	15,69	23,88	41,46	57,53	72,90	84,55
" Verhältniß des Verlustes zu den Volumprocenten von Luft und Gas	5,79	5,24	5,25	5,23	4,88	3,54	3,55	3,50	3,42
Leuchtkraft, Verlust für 1 pC. zugesetzter Luft	0,723	0,511	0,582	0,656	0,501	0,419	0,378	0,377	0,380

Gasbeleuchtung.

Die einem Zusatz von 1 pC. Luft zu Leuchtgas entsprechende Verminderung der Leuchtkraft beträgt also bei Zugabe von weniger als 5 pC. $^6/_{10}$, bis zu 12 pC. $^1/_2$, bis zu 25 pC. $^4/_{10}$ Lichtstärken. Wenn $^1/_4$ Luft zugemischt wird sinkt die Leuchtkraft des Gases auf 15 pC. und wird durch 30 bis 40 pC. Luft ganz vernichtet. Diese Verringerungen der Lichtstärke sind beträchtlich kleiner, wie die von Audouin und Bérard (1) gefundenen, was sowohl der schwächeren Leuchtkraft des von diesen verwendeten Gases, wie ihren Brennern (Fledermausbrenner, während Silliman und Wurtz Argandbrenner gebrauchten) zuzuschreiben sein wird. C. Schultz (2) hat schon früher einen ähnlichen Werth ($^1/_2$ Lichtstärke) für den durch 1 pC. zugemischter Luft verursachten Verlust erhalten, dabei jedoch erkannt, dafs das Gas bei derartigen Ermittelungen nicht sehr reich an schweren Kohlenwasserstoffen sein darf, weil sonst ein bis 12 pC. betragender Zusatz von Luft sich nicht nur als unschädlich, sondern sogar als vortheilhaft erweist, wenn Argandbrenner benutzt werden.

W. Crokes (3) bringt für Leuchtkraftmessungen eine Normalflamme in Vorschlag, welche durch Verbrennen einer Mischung von 5 Vol. Alkohol von 0,805 spec. Gewicht und 1 Vol. reinem, bei 81° siedendem Benzol in einer Lampe mit aus Platin bestehendem Docht und Dochthalter von bestimmten Dimensionen erhalten wird.

Payen (4) bespricht von Tessié du Mothay in Paris angestellte Versuche zur Beleuchtung öffentlicher Plätze mit Knallgas. Sauerstoff und Wasserstoff wurden auf die früher erwähnte Weise (5) dargestellt, der von

(1) Jahresber. f. 1862, 691. — (2) American Gaslight J., August 1860, 41. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 362. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 433 aus Armengaud's Génie industriel, März 1869, 161. — (5) Jahresber. f. 1867, 125, 911; f. 1868, 922.

Drummond angewandte Kalk durch Cylinder von comprimirter Magnesia ersetzt, welche 6 Millimeter Durchmesser, 4 Länge haben und an einem Ende auf 7 verdickt sind, um mittelst eines Eisenstreifens senkrecht in die Flamme aufgehängt zu werden. Sein Urtheil lautet wenig günstig, da weder die Kosten, noch die Intensität des Lichtes eine allgemeine Anwendung desselben zulassen.

T. Taylor und W. H. Harrison (1) geben an, daſs Zirkonerde (2) in der Knallgasflamme erhitzt ein weniger weiſses und helles Licht ausstrahlt, wie Kalk, und meinen, daſs die gröſsere Dauerhaftigkeit der ersteren durch diese Verminderung des Lichteffects ihren Werth verliere.

Fette Oele.

F. Sacc (3) stellt die Eigenschaften und Reactionen von Oliven-, Rüb-, Erdnuſs-, Wallnuſs-, Baumwollsamen-, Sesam-, Ricinus-, Lein-, Mohnöl und Wallfischthran zusammen. Da dieselben gröſstentheils bekannt sind, genügt es den Schluſs der Arbeit wiederzugeben. Diesem zu Folge werden bei 13° durch ein gleiches Volumen Salpetersäure von 1,31 spec. Gewicht nur Erdnuſs-, Baumwollsamen-, Sesam-, Ricinus-, Lein- und Wallnuſsöl so wie Thran gefärbt; Schwefelsäure von 1,76 spec. Gewicht verbindet sich mit allen Oelen, bildet aber nur mit Oliven-, Rüb-, Erdnuſs-, Baumwollsamen- und Sesamöl in Wasser lösliche Verbindungen; ein Auszug von 100 Grm. Galläpfeln in 1 Liter Wasser wirkt nicht ein auf Olivenöl, Wallnuſsöl und Fischthran, bildet mit allen anderen Emulsionen, mit Leinöl aber eine feste gelbe Masse; Natronlauge von 1,04 spec. Gewicht veranlaſst die Entstehung von Emulsionen aller Oele, mit Ausnahme von Baumwollsamen-, Ricinus- und Wallnuſsöl; salpeters. Silber wird

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 519 aus Mechanics' Magazine, Juni 1869, 458. — (2) Jahresber. f. 1868, 979. — (3) Chem. News XX, 238, 252 aus Rev. heb. d. chim. 1869, Nr. 22 u. 23.

Fette Oele. nur durch Rüböl geschwärzt, Goldchlorid durch alle Oele, ausgenommen Oliven- und Rüböl, reducirt.

K. Schaper (1) untersuchte Labrador-Leberthran. Dieser reagirte neutral, liefs aber mit der Zeit Spuren flüchtiger Säuren entweichen, trübte sich bei + 5° und wurde bei — 10° salbenartig, bei — 21° steif aber nicht fest, bei + 13° wieder vollkommen klar. Spec. Gewicht bei + 8° 0,9219. Durch Destillation mit verdünnter Natronlauge wurden Spuren von Trimethylamin und Ammoniak, bei der Verarbeitung des Rückstandes solche von Essig- und Buttersäure erhalten. Im Uebrigen bestand der Thran aus 25,511 pC. Palmitinsäure mit etwas Stearinsäure, 68,574 pC. Elaïnsäure und 5,915 pC. Glyceryloxyd; der Jodgehalt betrug 0,015 pC., der Chlorgehalt 0,0016 pC. Nach Schaper's Annahme ist die in anderen Thranen gefundene Physetölsäure ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Elaïn- und Palmitinsäure.

J. Potyka (2) empfiehlt zur Entfärbung und Reinigung des im Handel vorkommenden gebleichten Olivenöls, welches stets ranzig schmeckt und riecht, das von Dietrich (3) beschriebene Verfahren.

R. de Keyser und Comp. (4) reinigen fette Oele dadurch, dafs Sie 100 Kil. Oel mit 600 Grm. Ammoniakflüssigkeit und 600 Grm. destillirtem oder Regenwasser in einem Fafs durch viertelstündiges Rühren möglichst vollständig vermischen und dann drei Tage ruhig stehen lassen. Auf diese Weise behandeltes Oel enthält keine Spur von Säure mehr; alle schleimigen und anderen fremdartigen Theile werden abgeschieden und der durch Filtra-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 359. — (2) Arch. Pharm. CLXXXVII, 32. — (3) Jahresber. f. 1868, 979. — (4) Dingl. pol. J. CXCI, 254 aus Armengaud's Génie industriel, October 1868, 194; Chem. Centr. 1869, 816; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 116; Bull. soc. chim. [2] XII, 163; Monit. scientif. XII, 239.

tion vom Oel getrennte Bodensatz läfst sich mit Vortheil zur Seifenfabrikation verwenden.

Fette Oele.

Ueber C. Michaud's neues Verfahren zum Reinigen der Brennöle berichtet A. Chevallier (1). Durch das zu läuternde Oel wird Luft geprefst unter gleichzeitigem Hinzuleiten zahlreicher dünner Strahlen von Schwefelsäure. Dadurch bilden die schleimartigen Beimengungen einen voluminösen Schaum, der sich nach dem Aufhören des Lufteinblasens auf der Oberfläche sammelt. Nach der Entfernung desselben wird wieder Luft eingeprefst, wodurch nochmals Schaum entsteht, der jedoch heller gefärbt ist, als vorher und ebenfalls abgezogen wird. Diese Operation ist zu wiederholen, bis der Schaum weifs erscheint. Dann wird das Oel durch Einleiten von Wasserdampf auf 100° erwärmt; das condensirte Wasser nimmt die Säure auf und die Anfangs milchartige Masse wird nach Verlauf von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden für das nachherige Filtriren hinreichend klar. Die Filtration geschieht bei 50°, das Oel mufs also durch Stehen oder mit Hülfe von Kühlapparaten bis zu dieser Temperatur abgekühlt werden. Chevallier findet, dafs so gereinigtes Oel vor dem auf gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure behandelten den Vorzug verdient, da es brennt, ohne zu rufsen und ohne den Docht zu verkohlen. Er giebt jedoch an, dafs die Anwendung von Luft und Schwefelsäure schon 1817 in Hermbstädt's Magazin der Erfindungen empfohlen wird.

G. Tissandier (2) macht Mittheilungen über die Gewinnung des Palmöls in Guinea. Man bringt die reifen Früchte der dort in dichten Wäldern wachsenden Elais guineensis in Haufen und überläfst sie einen Monat lang der Gährung. Darauf werden dieselben in Eisenkesseln

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 147 aus Bull. soc. d'encourag. [2] XVI, 195; Bull. soc. chim. [2] XII, 338; Chem. News XIX, 311; vgl. Johnson, Jahresber. f. 1864, 808. — (2) Monit. scientif. XI, 310.

Fette Oele. mit Wasser längere Zeit gekocht, in Holzmörsern zerstampft und das Fleisch von den Palmnüssen getrennt. Beim abermaligen Kochen sammelt sich das Oel auf der Oberfläche und wird mit Hülfe grofser, eigenthümlich geformter Holzlöffel abgeschöpft. Die Neger gewinnen auf diese Weise jährlich ungefähr 80000 Tonnen Oel und verfälschen dasselbe häufig durch einen Zusatz von Wasser, der bis 50 pC. betragen kann, ohne dafs sich dieser Betrug durch das Ansehen der Waare erkennen läfst. Die Wasserbestimmung geschieht durch mehrstündiges Trocknen bei 110°; gute Sorten verlieren dabei nur 3 bis 8 pC. an Gewicht. Oft finden sich auch 4 bis 5 pC. betragende Verunreinigungen mit Sand oder Erde, die durch Einäscherung erkannt werden. Verschiedene organische Substanzen, wie z. B. Blattreste, findet man, wenn man das geschmolzene Oel absitzen läfst, decantirt und den Bodensatz mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Untersuchung von drei verschiedenen Sorten ergab :

Wasser	8,25 pC.	3,12 pC.	3,00 pC.
Asche	0,45 „	1,20 „	2,50 „
Organische Verunreinigungen	1,01 „	0,80 „	1,12 „
	9,71 „	5,12 „	6,62 „

Verseifung. G. Bajou (1) schlägt zur Feststellung des Werthes von Fetten für die Stearinfabrikation folgende Methode der raschen Verseifung vor, welche in 55 Minuten zum Ziele führt. Es werden 13 CC. oder 17 Grm. einer Lösung von mit Alkohol gereinigtem Aetznatron von 36° Bé. in einen Kolben von 50 bis 75 CC. Inhalt gebracht, 9 CC. oder 7,5 Grm. Alkohol von 96° hinzugefügt und der Kolben mit einem Stopfen verschlossen. In einer Porcellanschale von 50 CC. Inhalt wiegt man 25 Grm. des zu untersuchenden Fettes ab, erhitzt unter Umrühren mit einem Thermometer auf 200° und giefst dasselbe rasch in einen conischen Porcellanmörser von 13 bis 15 Centimeter

(1) Monit. scientif. XI, 26, 127.

oberem Durchmesser und 10 bis 12 Centimeter Tiefe, der durch Einschütten von kochendem Wasser vorgewärmt, aber durch Auswischen wieder getrocknet ist. Unmittelbar darauf fügt man die umgeschüttelte Natronlösung hinzu und rührt mit einem Holz- oder Eisenspatel kräftig und anhaltend um, unter Vernachlässigung der Theilchen, welche sich bei dem Anfangs eintretenden Aufschäumen an die Wände geheftet haben. Das Rühren wird fortgesetzt, bis die festgewordene Seife zu Körnchen von gleicher Gröfse zertheilt ist. Diese bringt man in ein flaches Gefäfs von emaillirtem Gufseisen von 19 bis 20 Centimeter Durchmesser und 40 bis 45 Millimeter Höhe, welches 100 Grm. kochendes Wasser enthält, und kocht heftig 30 Minuten lang unter Umrühren und zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, bis kein Alkoholgeruch mehr wahrzunehmen ist. Dann mäfsigt man das Feuer, schabt mit einem biegsamen Messer die Wände und den Spatel ab und giefst 20 CC. oder 24,5 Grm. Schwefelsäure von 25° Bé. hinzu. Unter Kochen und Umrühren mit einem Glasstabe wartet man das Verschwinden der Seifenkörnchen ab, nimmt vom Feuer und entfernt mit Hülfe einer Pipette das am Boden befindliche saure Wasser. Durch 10 Minuten dauerndes Kochen mit 100 Grm. Wasser und darauf folgendes Abheben desselben wäscht man die ausgeschiedenen Fettsäuren, welche dann in eine kleine Schale gebracht und über schwachem Feuer getrocknet werden. Betreffs der Bestimmung des Schmelzpunktes derselben, oder, wie Bajou vorzieht, des Erstarrungspunktes und der Besprechung der darauf bezüglichen Versuche von Bouis (1), ebenso wegen der Ermittelung des Gehaltes der Fette an Wasser und Unreinigkeiten, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Verseifung.

F. Knapp (2) giebt eine Fortsetzung Seiner Ver-

(1) Jahresber. f. 1855, 46. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 489; Chem. News XX, 58.

Verseifung. suche über die Verseifung der Fette im Zustande der Emulsion (1). Die durch Digestion in der Kälte aus emulsirten Fetten entstandene Seife schied sich in Gestalt eines Kuchens an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, der je nach der Stärke der angewendeten Lauge bald hart und spröde, bald weich und bald mehr, bald weniger wasserhaltig war. Nach mehrmaligem Abspülen lösten sich die Kuchen in siedendem destillirtem Wasser nicht ganz vollständig auf, doch genügten wenige Tropfen Lauge die trübe siedende Flüssigkeit völlig durchsichtig zu machen. Kuchen aus Talg mit einem großen Ueberschuſs 20 procentiger Natronlauge hergestellt lösten sich, nachdem die unter denselben befindliche Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt worden, in starkem Weingeist in der Wärme bis auf einen Rest von kohlens. Natron vollständig auf. Die abfiltrirte Seifenlösung gab nach dem Verdampfen bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure eine 11 pC. wasserfreiem Natron entsprechende Menge schwefels. Salz, also einen Betrag, der nicht wesentlich von dem der gewöhnlichen Seifen abweicht, und beweist, daſs die Verseifung vollständig erfolgt. Bei der Ausführung im Groſsen hätte man den Seifenkuchen nach Entfernung der überschüssigen Lauge kochend aufzulösen, ohne ihn vorher abzuspülen, um von selbst eine klare Lösung zu erhalten. Zur Herstellung der Emulsion würden schleimige Mittel, wie Gummi, lästig und kostspielig, Seife schon weit zweckmäſsiger sein; am bequemsten und vortheilhaftesten erwies sich jedoch die zum Verseifen dienende Aetzlauge. Als Zusatz zu derselben müſste sehr reines oder destillirtes Wasser angewendet werden, da sich mit diesem die Emulsion beliebig verdünnen lieſs, während ein Gehalt an Kochsalz, Säuren u. s. w. sofort die Ausscheidung weiſser Flocken, die als dicker Rahm an die Oberfläche treten, veranlaſste. Ein

(1) Jahresber. f. 1865, 844.

Ueberschufs von Lauge wäre sehr zu vermeiden, da er das Fett sogleich an die Oberfläche triebe; feste Fette würden natürlich ein Erwärmen des Behälters und Wassers bis zu ihrem Schmelzpunkt erfordern.

Verseifung.

Bouis (1) findet, dafs man durch Behandlung von Fetten mit 2 pC. Schwefelsäure in kurzer Zeit, ohne Destillation, feste fette Säuren erhalten kann. Die sich dabei bildende schwarze Masse ist in der Oelsäure löslich und wird mit dieser durch Pressen entfernt. Vermischt man die Fettsubstanzen mit Wasser, so tritt bei Zusatz der Säure Anfangs eine leichte Färbung ein, die wieder verschwindet; fährt man aber damit fort, bis die Färbung bleibend wird, so setzt sich eine feste, vollkommen weifse Masse ab, von welcher man die Säuren durch Decantation trennen kann. Weitere Zugabe von Säure und Erhitzen wandelt diese feste Masse in Kohle um, welche in den Fettkörpern, die schmelzen und auf dem Wasser schwimmen, nicht mehr löslich ist. Bouis wird diese Untersuchungen fortsetzen.

Pflanzen- und Thierfaser. Rösten des Flachses.

Vogel (2) schlägt eine neue Methode des Flachsröstens vor. Zunächst wird in ein Fafs mit Siebboden eine Lage Stroh gebracht, auf diese der trockene Flachs geschichtet, mit Stroh bedeckt und mit Wasser übergossen. Nach 24 bis 48 Stunden läfst man letzteres ablaufen und drückt den Flachs stark zusammen. Darauf tritt rasch Gährung ein und man hat zu überwachen, dafs die Temperatur nicht über 45° steigt; wenn diefs der Fall ist, mufs man durch Zugiefsen von kaltem Wasser abkühlen. Nach Verlauf von zwei Tagen zieht man sodann das

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 79; vgl. de Milly, Jahresber. f. 1867, 944. — (2) Monit. scientif. XI, 732 aus Kunst- und Gewerbeblatt für Bayern.

Pflanzeneiweifs mit Hülfe von Holzaschenlauge aus, wäscht und trocknet.

Bleichen der Pflanzenfasern.

C. Tessié du Mothay und Comp. (1) erhielten ein Patent auf ein Verfahren, die Pflanzenfaser durch abwechselnde Reduction und Oxydation zu bleichen. Erstere geschieht mit Hülfe einer 4- bis 10procentigen Lösung von Schwefelbaryum oder -Calcium und -Natrium, letztere durch Chlorwasser. Die Schwefelmetalle dienen gleichzeitig als Lösungsmittel für die Harze und Gummisubstanzen der Faser und als Antichlor.

Nach Orioli (2) lassen sich die Uebelstände, welche bisher beim Bleichen von Holzzeug eintreten, da Chlorkalkbäder die Masse häufig gelb, starke Säuren aber mit der Zeit roth und bei Gegenwart von Eisenspuren schwarz färben, dadurch vermeiden, dafs man 100 Pfund desselben mit $^4/_5$ Pfund Oxalsäure und 2 Pfund eisenfreier schwefels. Thonerde behandelt. Erstere wirkt nämlich in hohem Grad bleichend, während letztere mit dem Farbstoff des Holzes einen fast farblosen Lack bildet.

Ch. Watt und H. Burgefs (3) bleichen das Holzzeug durch Kochen mit Aetznatron unter fünf Atmosphären Druck. Nach Ihrem Verfahren werden aus der gebrauchten Lauge 85 pC. des angewendeten Alkali's durch Abdampfen und Glühen wiedergewonnen.

F. Dietlen (4) beizt Holz mit einer concentrirten Lösung von oxals. Chromoxyd-Kali, welche durch Lösen gleicher Theile von doppelt-chroms. Kali und Oxalsäure in Wasser erhalten wird.

Conserviren des Holzes.

P. M. Moir (5) bespricht die bis jetzt in Anwendung

(1) Monit. scientif. XI, 1134; Chem. News XX, 299. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 343 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 1; Bull. soc. chim. [2] XII, 80; Chem. News XIX, 9. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 256 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 42. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 95 aus Württemb. Gewerbeblatt 1869, Nr. 24. — (5) Chem. News XIX, 148.

gekommenen Methoden der Holzconservirung und beschreibt eingehend das 1838 von Bethell angegebene Verfahren der Tränkung des Holzes mit Kreosotöl unter Druck, so wie die damit erzielten Resultate.

Conserviren des Holzes.

Ott (1) bestreitet, dafs die conservirende Wirkung des Steinkohlentheeröls von dessen Gehalt an Carbolsäure herrührt. Er führt dieselbe auf ein grünliches, fluorescirendes Oel zurück, welches gegen Ende der Theerdestillation übergeht, aber in so geringer Menge vorhanden ist, dafs sich dadurch die Unzulänglichkeit des Theers als Schutzmittel erklärt.

Nach Feuchtwanger (2) läfst sich Holz nicht allein vollkommen dauerhaft, sondern auch feuerfest dadurch machen, dafs man dasselbe erst dämpft, dann mit einer Lösung von Natronwasserglas injicirt und schliefslich in Kalkwasser legt.

Wasserdichte Gewebe.

Neumann (3) giebt zwei Methoden an, Gewebe dichter, fester und wasserdicht zu machen. Nach der ersten werden dieselben je nach ihrer Dicke 10 Secunden bis 2 Minuten lang mit Schwefelsäure von 40 bis 66° Bé. (Leinwand mit solcher von 57° Bé.) behandelt, dann rasch gewaschen und erst an der Luft, dann auf mit Dampf geheizten Cylindern getrocknet. Durch die theilweise Auflösung des Faserstoffs an der Oberfläche der Gewebe bildet sich eine zusammenklebende Paste, welche die Fäden fest an einander schliefst und das Gewebe pergamentartig macht. Nach dem zweiten Verfahren wird im Voraus eine Appreturmasse durch Auflösen von Holz- oder Baumwollenfaser in Schwefelsäure von 57° Bé. hergestellt und dann mit Hülfe von Compressionswalzen oder Bürsten auf den Ge-

(1) Chem. News XX, 299 aus J. of the Franklin Institute, October 1869. — (2) Chem. News XIX, 72. — (3) Dingl. pol. J. CXCIII, 509 aus Armengaud's Génie industriel, August 1869, 73; Chem. Centr. 1870, 342; Chem. News XX, 192.

weben ausgebreitet. Durch das nachherige Waschen wird dieselbe auf den letzteren niedergeschlagen.

Jama-may-Seide.

P. Bolley (1) hat unter Mitwirkung von Kind und Rebmann Untersuchungen über die Seide des chinesischen Eichenspinners angestellt. Der Cocon des letzteren ist etwas gröſser, als der gewöhnliche italienische, rauh, flockig, äuſserlich grünlich, innen aber glänzend weiſs. Der Faden zeigt sich rauher, steifer und ungleichartiger, als der von Bombyx mori; er erscheint unter dem Mikroscop der Länge nach gerippt und besteht aus einzelnen dünnen Stäben, wie man erkennt, wenn man ihn mit verdünnter Natronlauge behandelt und quetscht. Der Aschengehalt der Cocons betrug 8,639 pC. (1,07 pC. bei italienischen), nach dem vorläufigen Behandeln mit Alkohol und wenig Schwefelsäure und darauf folgendem vollkommenem Entschälen mit Seife 0,59 pC. (0,95 pC. bei italienischen). In der Asche wurden CaO, MgO, KO, NaO, PO_5 und Cl nachgewiesen; Trameseide zeigte einen Gehalt von 2,4 pC. aus denselben Substanzen bestehender Asche. Der nach der Entfernung der mineralischen Bestandtheile mit zweiprocentiger wässeriger Salzsäure durch Kochen mit Wasser und Fällen der concentrirten Lösung mit Weingeist erhaltene Seidenleim, welcher mit dem gewöhnlichen die gröſste Aehnlichkeit hat, ergab bei der Elementaranalyse 44,29 pC. C, 5,81 pC. H, 18,64 pC. N, 31,26 pC. O. Das durch 24stündiges Maceriren mit fünfprocentiger Natronlauge dargestellte Fibroïn lieferte im Mittel 48,50 pC. C, 6,58 pC. H, 18,89 pC. N, 26,03 pC. O, ist also ebenfalls identisch mit dem der Maulbeerspinnerseide. Die Jama-may-Seide verlor in verdünnter Salzsäure 6,2 pC., in kochendem Wasser 13,6 pC., in Seifenlösung 3,6 pC., im Ganzen 23,4 pC. an Gewicht, während ein zweiter

(1) J. pr. Chem. CVIII, 364; Dingl. pol. J. CXCVI, 72; Bull. soc. chim. [2] XIII, 379; Monit. scientif. XII, 74.

Jama-may-Seide.

Versuch 24,15 pC. Verlust durch Entschälung ergab. Der durch Kochen mit nicht zu schwachem, oder verdünntem, mit 3 pC. Salzsäure angesäuertem Weingeist ausgezogene grüne Farbstoff löst sich zum Theil mit blaugrüner Farbe in Aether auf und läfst hierbei einen gelben Rückstand, so dafs eine gewisse Aehnlichkeit mit Chlorophyll hervortritt. Versuche ergaben, dafs die Jama-may-Seide sich nur unvollständig beizen läfst, da ein grofser Theil der aufgenommenen Beize (sowohl schwefels. wie holzessigs. Eisenoxyd) durch Auswaschen wieder entfernt wird. Nicht sorgfältig ausgewaschene Fäden zeigten sich stellenweise ganz dunkel und verdickt, an anderen Stellen blafs. Die Seide scheint sich nicht für die Schwarzfärberei zu eignen; nach dem Beizen mit schwefels. Eisenoxyd wurde in einem Gemisch von Blau- und Gelbholzextract nur ein grauviolettes, nach dem Beizen mit essigs. Eisen durch Ausfärben mit Campecheholzextract nur ein bläuliches Schwarz erhalten, während ganz gleich behandelte italienische Seide sich in beiden Fällen tiefdunkel färbte. Befriedigerende Resultate ergaben Versuche mit verschiedenen Anilinfarben.

Trennung von Pflanzen- und Thierfaser.

Bang und Monestier (1) reinigen Woll- und Seidengewebe von zufällig hinein gelangten Pflanzenfasern durch Eintauchen in eine auf 90° erhitzte Mischung von gleichen Theilen Wasser und concentrirter Schwefelsäure, auf welches unmittelbar vollständiges Auswaschen mit kaltem Wasser folgt.

J. Stuart (2) verwirft diese Behandlung mit Säure, da die thierische Faser dadurch mürbe wird und die Eigenschaft verliert, sich walken und filzen zu lassen. Nach Seinem Patent werden aus Lumpen, alten Teppichen und Abfällen Seide, Wolle oder Haare ohne Verlust ihrer Farbe

(1) Chem. News XX, 299 aus Revue Hebdomadaire de Chimie, December 1869. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 514 aus Mechanics' Magazine.

mit Hülfe von Chlormetallen oder Schwefelsäuresalzen gewonnen, welche die Beimengungen von Baumwolle, Flachs, Jute u. s. w. zerstören. Er löst für den praktischen Gebrauch 100 Pfund käufliche schwefels. Thonerde in 1000 Pfund Wasser, setzt 50 Pfund Kochsalz hinzu und tränkt mit dieser Mischung das zu verarbeitende Material. Nach dem Abtropfen oder Auspressen wird getrocknet und längere Zeit auf 93° erhitzt. Dadurch zersetzt sich das gebildete Chloraluminium und wirkt hierbei auf die Pflanzenfaser in solcher Weise ein, daſs dieselbe nachher durch Kratzen in Form von Staub entfernt werden kann. Auch durch Kochen der mit schwefels. Thonerde gesättigten Gewebe in Kochsalzlösung läſst sich die Pflanzenfaser zum Verrotten bringen.

Bleichen von Wolle und Seide.

Frézon (1) will das Schwefeln von Woll- oder Seidenstoffen durch einstündige Behandlung mit einer Lösung von je 2 Pfund Oxalsäure und Kochsalz in 1000 Liter Wasser ersetzen.

Bleichen von Federn.

Viol und Duflot (2) bleichen Schmuckfedern dadurch, daſs Sie dieselben 3 bis 4 Stunden lang in einer lauwarmen verdünnten Auflösung von doppelt-chroms. Kali lassen, welcher eine geringe Menge reiner Salpetersäure zugesetzt ist. Zur Entfernung des sich dabei auf den Federn absetzenden Chromoxyds taucht man diese nachher in eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure. Auf diese Weise sollen sich sogar schwarze Strauſs- und Geierfedern bleichen lassen.

Enthaarungsmittel.

A. Gélis (3) bringt an Stelle der vielfach als Enthaarungsmittel gebrauchten Lösung von Auripigment in Kalkwasser das Schwefelarsen-Schwefelnatrium in Vorschlag.

(1) Chem. News XX, 299 aus Revue Hebdomadaire de Chimie, December 1869. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 95 aus Monit. de la teinture durch Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 11. — (3) Bull. soc. chim. [2] XII, 498; Monit. scientif. XI, 1004.

Gerberei.

A. Müntz (1) suchte festzustellen, welche chemischen Veränderungen die Haut durch das Gerben erleidet. Diese beginnen mit dem Schwellen oder Treiben der Blöfse, da die ersten Operationen, die Enthaarung und Reinigung, nur mechanische sind. Zwar dringt, wenn die Enthaarung mit Hülfe von Kalkmilch ausgeführt wird, eine Quantität der letzteren in das Zellgewebe ein und beeinträchtigt, da gleichzeitig die Fettsubstanzen verseift werden, die Geschmeidigkeit, läfst sich aber durch geeignete Lösungsmittel, wahrscheinlich am Besten durch Traubenzuckerlösung, wieder entfernen. Das Schwellen erfolgt in der sauren Lohbrühe, deren Wirksamkeit oft durch einen Zusatz von Holzessig verstärkt wird. Diese sollte jedoch nicht, wie es von manchen Gerbern geschieht, durch Schwefelsäure ersetzt werden, da Spuren derselben im Leder zurückbleiben und dessen Brüchigwerden veranlassen. Die betrügerische Gewichtsvermehrung, welche die Schlächter zuweilen durch Einweichen der Häute in sehr verdünnter Schwefelsäure herbeiführen, läfst sich leicht mittelst Chlorbaryum erkennen.

Zu den Versuchen dienten vier aus den Schenkeltheilen einer mittelstarken Ochsenhaut geschnittene Stücke. In dem ersten, der frischen Blöfse, welche $^{2}/_{3}$ bis $^{3}/_{4}$ ihres Gewichtes Wasser enthält, wurden gefunden :

in kochendem Wasser lösliche Mineralbestandtheile . . .	0,300
" " " unlösliche " . . .	0,167
Fettsubstanzen (in Schwefelkohlenstoff löslich)	1,058
Zellgewebe, welches von kochendem Wasser nicht angegriffen wird	3,080
in Leim verwandelbare Substanz (als Differenz)	95,395
	100,000.

Das Zellgewebe war fast vollständig im Schweizer'schen Reagens (2) (nicht in Ammoniak allein) löslich und

(1) Ann. chim. [4] XX, 309; im Ausz. Compt. rend. LXIX, 1309; Bull. soc. chim. [2] XIII, 379; Dingl. pol. J. CXCV, 466; Chem. Centr. 1870, 126; Chem. News XX, 321. — (2) Jahresber. f. 1857, 246; f. 1859, 217, 524.

Gerberei. wurde aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder gefällt. Es enthielt gegen 15 pC. Stickstoff und gab Traubenzucker beim Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Die übrigen Stücke wurden der Elementaranalyse unterworfen, und zwar a) direct, b) nach dem fünf Wochen dauernden Schwellen und c) nach elfmonatlichem Verweilen in der Lohgrube, in welcher dreimal die Lohe erneuert wurde, also als fertiges Leder. (Alle Angaben beziehen sich auf bei 110° getrocknete Substanz, welche sehr hygroscopisch ist und deshalb in verschlossener Röhre gewogen wurde.) Die Verbrennungen ergaben :

	a)	b)	c)
Kohlenstoff	51,43	52,10	52,68
Wasserstoff	6,64	6,30	5,65
Stickstoff	18,16	15,81	9,07
Sauerstoff	23,06	25,99	31,67
Asche	0,71	0,80	0,93
	100,00	100,00	100,00.

Aus denselben zieht Müntz folgende Schlüsse. Die Haut, welche während des Schwellens theilweise gegerbt wird, nimmt durch dasselbe eine Substanz auf, welche reicher an Wasserstoff und ärmer an Sauerstoff als das Tannin ist, verliert aber eine beträchtliche Menge Fett (0,4 pC.). Beim Gerben wird ein Theil der Haut zersetzt; der ihm entsprechende Stickstoff geht in Ammoniaksalz über; sie fixirt Mineralsubstanzen und ein dem ihrigen beinahe gleiches Gewicht eines Körpers, welcher dieselbe Zusammensetzung hat, wie der aus der Lohbrühe aufgenommene. Diese berechnet sich 1) nach der Differenz zwischen a) und b), 2) nach der zwischen a) und c), wenn eine dem Stickstoffverlust entsprechende Hautmenge in Abzug gebracht wird, während 3) die Zusammensetzung des Tannins ist :

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	54,72	54,56	52,42
Wasserstoff	4,41	4,71	3,56
Sauerstoff	40,87	40,73	44,02
	100,00	100,00	100,00.

Gerberei.

Demnach verbindet sich die Haut nicht mit Tannin, sondern mit einem Derivat desselben, welches man als Gerbesubstanz bezeichnen kann.

Durch Mischung einer aus Haut dargestellten Leimlösung mit der zur Fällung gerade ausreichenden Menge Tannin wurde festgestellt, daſs 100 Th. Leim nur 76,11 Th. Tannin aufnehmen. Es entsteht also eine Verbindung, deren Zusammensetzung eine ganz andere, wie die des fertigen Leders ist. Die Bestimmung und Analyse der Asche von 100 Th. frischer Blöſse a), die von der wenig dicken Haut einer jungen Kuh und a_1), die von sehr dicker Ochsenhaut stammte, so wie der fünf Wochen lang geschwellten b) und b_1) und des fertigen, 15 Monate in der Lohgrube behandelten Leders aus beiden c) und c_1) ergab :

	a)	b)	c)	a_1)	b_1)	c_1)
Asche	0,6693	0,4870	0,9969	0,4670	0,3816	1,0191
Kieselsäure, in HCl löslich	0,0446	0,0015	0,0243	0,0311	0,0078	0,0263
Kalk	0,1786	0,0271	0,1386	0,1212	0,0000	0,1583
Phosphorsäure	0,0974	0,0721	0,3074	0,0892	0,0746	0,1463
Thonerde u. Eisenoxyd	0,0930	0,0464	0,0686	0,0704	0,0644	0,0959
Manganoxyd	nicht best.	0,0015	0,0044	—	—	—
Chloralkalien	0,1380	0,0644	0,4431	0,1102	0,0601	0,2997

Beim Schwellen vermindert sich die Menge aller Mineralbestandtheile der Haut, am Erheblichsten die der Kieselsäure; während des Gerbens werden dagegen fast eben so groſse, ja von Phosphorsäure und Alkalien noch gröſsere Quantitäten aufgenommen, als vorher verloren gegangen waren. Die verwendete Eichenrinde enthielt in 100 Th. trockener Substanz :

	Asche	lösliche SiO_2	CaO	PO_5	MgO	Fe_2O_3 + Al_2O_3	Chloralkalien
vor d. Verweilen in d. Lohgrube	5,4816	0,0218	2,9426	0,0814	0,1521	0,5688	1,0550
nach d. Verweilen in d. Lohgrube	5,4820	0,0224	3,2668	0,0483	0,1362	0,5067	0,7264

Die mineralischen Stoffe, deren Menge während des Gerbens in der Haut zunimmt, sind also dieselben, deren Menge in der Lohe abnimmt. Die Vermehrung des Kalkgehalts der letzteren erklärt sich aus dem des angewendeten

Gerberei. Wassers, welcher durch die Berührung mit der Rinde kleiner wird. Dasjenige Tannin der Rinden, welches die Haut nicht absorbirt, erleidet eine saure Gährung, welche bei Abschlufs der Luft stattfindet. Die Menge der gebildeten Säuren entspricht der des ungebunden bleibenden Tannins, und es lassen sich deshalb in der Lohbrühe, je nachdem die in die Gruben eingebrachte Haut schon mehr oder minder weit gegerbt war, wechselnde Quantitäten derselben nachweisen. Nach ihren relativen Mengen ordnen sich dieselben in folgende Reihe : Milch-, Essig-, Gallus-, Ameisen- und Kohlensäure. Ihre Entstehung wird durch folgende Gleichungen versinnlicht :

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 14\,H_2O = 5\,C_3H_6O_3 + 4\,C_2H_4O_2 + 2\,CH_2O_2 + 2\,CO_2$$

und

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 5\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O.$$

Die Gegenwart von Traubenzucker liefs sich nach Behandlung der Lohbrühe mit basisch-essigs. Blei durch Fehling'sche Lösung darthun; auch scheint etwas Propionsäure vorhanden zu sein und es dürfte durch diese der eigenthümliche saure Geruch der Gerbereien veranlafst werden.

Leder. H. Schwarz (1) bildet das Lederöl von Wiederhold, welches zum Erweichen hart gewordenen Leders dient, dadurch nach, dafs Er 16 Th. Oelsäure mit 2 Th. Alkohol von 90 pC. und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure erwärmt, den entstandenen Oelsäureäther mit Wasser wäscht und mit dem gleichen Gewicht Fischthran mischt. Zur Verdeckung des Geruchs setzt man auf ein Pfund 4 bis 8 Grm. Nitrobenzol hinzu.

Nach R. Böttger (2) erhält man einen tief schwarzen Glanzlack für Leder- und Gummischuhe, wenn man 1 Th.

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 400; Chem. Centr. 1869, 948; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 345. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 176 aus Polyt. Notizblatt 1869, Nr. 1; N. Jahrb. XXXI, 48; Bull. soc. chim. [2] XII, 165.

schwarzes Pech und 2 Th. natürlichen Asphalt, beides gepulvert, in 4 Th. gutem Benzol (nicht Petroleumäther) bei mäfsiger Wärme löst.

Leder.

Nach Stubenrauch (1) wird sogenannte Lederlöthe dadurch hergestellt, dafs man 10 Th. Schwefelkohlenstoff mit 1 Th. Terpentinöl mischt und darin so viel Guttapercha löst, dafs die Masse dickflüssig erscheint. Die zu vereinigenden Lederflächen müssen frei von Fett sein, was sich durch Auflegen eines Lappens und Pressen mittelst eines heifsen Eisens erreichen läfst. Sie werden nach dem Bestreichen mit der angegebenen Masse so lange einem Druck ausgesetzt, bis das Bindemittel trocken geworden ist.

Färberei. Entfernung von Flecken.

R. Böttger (2) stellt die bekannten Mittel zur Entfernung verschiedenartiger Flecken aus ungefärbten leinenen und baumwollenen Geweben zusammen. Er empfiehlt zur Vertilgung von Rostflecken die damit behafteten Stellen in siedendheifse gesättigte Sauerkleesalzlösung einzutauchen und dann mit recht feinem Zinnstaub zu bestreuen.

Beizen, Verdickungsmittel.

A. Spirk (3) beschreibt einen Apparat zum Befestigen von essigs. Eisenoxyd oder Thonerde auf Baumwollgeweben. Letztere verweilen nach dem Bedrucken 15 bis 20 Minuten in demselben, einem geschlossenen, durch Dampf auf 35 bis 40° erhitzten Raum, wodurch die Bildung basischer, in Wasser unlöslicher Salze bewirkt wird.

Collas (4) hat sich die Anwendung phosphors. Salze als Beize für Färberei und Zeugdruck patentiren lassen. Er nimmt Garne oder Stoffe durch die schwache Lö-

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 422; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 187. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 426; Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1867—1868, 66; J. pr. Chem. CVII, 50; N. Rep. Pharm. XVIII, 498. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 318. — (4) Monit. scientif. XI, 672; Dingl. pol. J. CXCIV, 358.

Beizen, Verdickungsmittel.

sung eines phosphors. Salzes in Säure und schlägt dieses gleichzeitig mit dem Farbstoff mit Hülfe einer alkalischen Flüssigkeit auf der Faser nieder. Besonders empfehlen sich Lösungen von phosphors. Kalk, der auch im frisch gefällten Zustande, als Gallerte, zur Herstellung von Lackfarben, oder, nach Zusatz von Leimlösung, zum Befestigen unlöslicher Farben auf Gewebe dienen kann. Die Niederschläge verlieren durch Trocknen bei 100° ihren Wassergehalt und werden dadurch unlöslich.

Manin oder Monin? d. J. (1) giebt in Seiner Patentbeschreibung folgende Zusammensetzung einer Beize an, welche besonders für die Seide, deren Ausfärbung in Gerbstofflösungen erfolgt, geeignet sein soll : 1 Th. schwefels. Eisen, 1 Th. schwefels. Thonerde, 2 Th. schwefels. Kali, 2 Th. Zinnsalz, 1/2 Th. essigs. Thonerde und 1/2 Th. essigs. Kalk.

G. Wegelin (2) führt in einem Patent eine Reihe von Schwefel-, Phosphor- und Arsenmetallen, so wie phosphormolybdän- und phosphorwolframs. Salze als Fixirungsmittel an. Er empfiehlt für Anilinfarben besonders das Schwefelzinn-Schwefelnatrium, da nach Seiner Beobachtung das sich aus diesem ausscheidende Zweifach-Schwefelzinn mit denselben farbige Lacke bildet.

Nach Swann's (3) Patent läfst sich eine Mischung von Anilinfarben mit Gummi oder Leim, die gleichzeitig als Appretur dient, dadurch fixiren, dafs man 10 Th. derselben mit 1 Th. fünfprocentiger Chromalaunlösung versetzt.

A. Dollfufs (4) fand bei Anwendung von doppeltchroms. Ammoniak im Kattundruck, dafs dieses, verglichen mit dem Kalisalz, keine Vortheile gewährt, da beide gänzlich dasselbe leisten.

(1) Monit. scientif. XI, 1097; Bull. soc. chim. [2] XII, 501. — (2) Monit. scientif. XI, 779. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 520 aus Moniteur des fils et des tissus durch Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 22. — (4) Dingl. pol. J. CXCIV, 504 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse XXXVIII, 879.

Beizen, Verdickungsmittel.

E. Lenſsen (1) stellte Versuche über das Beschweren der Seide mit sogenanntem salpeters. Eisen (2) an. Die verwendete chinesische Seide verlor durch Trocknen bei 100° 10,2 pC., durch das Degummiren (vierstündiges Kochen mit 1 Th. Marseiller Seife auf 4 Th. Seide) 12,48 pC. Sie wurde zwei Stunden mit salpeters. Eisen von 20° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, dann ausgewaschen, in ein warmes Seifen-Sodabad gebracht, wieder gewaschen und in einem angesäuerten Bade von Ferrocyankalium kalt digerirt. Gewaschen und bei 100° getrocknet hatte die Seide durch diese Procedur 4 pC. an Gewicht wieder gewonnen. Sie wurde nun abermals in salpeters. Eisen gebracht, gewaschen, mit siedender Catechulösung (auf 1 Th. Seide 1 Th. gelber Catechu) behandelt und im Blauholzbad unter Seifenzusatz fertig gefärbt. Die Gewichtszunahme durch diese Behandlung betrug 19,6 pC. Der ganze Verlust, 22,68 pC., wurde also durch die Zunahme (im Ganzen 23,6 pC.) wieder ausgeglichen und durch Wiederholung der Operationen kann sogar ein Uebergewicht von 23 pC. erlangt werden.

C. Dreyfus (3) hat sich ein Verfahren zum Fixiren mit Caseïn verdickter Farben patentiren lassen. Dieses besteht darin, daſs die Stoffe zuerst durch eine Lösung von essigs. Kalk von 3 bis 5° Bé. genommen und getrocknet werden, wodurch eine Verbindung der Faser mit basischem Kalksalz entsteht. Die Farben werden mit einer ammoniakalischen oder sonstigen Caseïnlösung versetzt, auf gewöhnliche Weise aufgedruckt und dann gedämpft oder getrocknet.

Nach D. Gantillon's Patent (4) lassen sich Stoffe auf ihren beiden Seiten verschieden färben, wenn dieselben mit Hülfe von essigs. Thonerde wasserdicht gemacht sind. Doch muſs die Appreturmasse der aufzudruckenden Farbe beigemischt werden.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 321. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1058. — (3) Monit. scientif. XI, 776. — (4) Monit. scientif. XI, 777.

J. Mc. Kean und J. Stenhouse (1) sind Appreturmassen patentirt worden, welche aus Kaolin, schwefligs. Kalk, Dextrin und Fett bestehen.

Jeanolle's (2) patentirte Appretur für schwarze Zeuge wird durch Mischung tanninhaltiger Substanzen mit Kupfervitriol und Eiweifskörpern hergestellt. Als erstere kann z. B. Kastanienholzextract, als letzterer Ochsenblut dienen. Durch das Kupfersalz wird das Tannin oxydirt und die entstehende dunkele Masse bildet auf Zeugen einen in Wasser unlöslichen Firnifs, der die Farbe und den Glanz des Stoffes erhöht.

Färben.

Barreswil (3) berichtet über ein Verfahren zum Echtgrau-Färben von Bretonnière und Comp. Dasselbe wird hauptsächlich bei Leinen- und Hanfgarn angewendet und besteht darin, dafs diese zuerst in eine, je nach der gewünschten Farbe, mehr oder weniger verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul und dann in ein Bad von Schwefelkalium getaucht werden. Das erzeugte Schwefelquecksilber widersteht allen Agentien mit Ausnahme des Chlors.

E. Wolffenstein (4) beschreibt eingehend das Weifsfärben wollener Krimmer, so wie die Herstellung von Bronzefarben auf denselben, von Schwarz auf wollenen Plüschen und von Carmoisin und Purpur auf Tuch.

Derselbe (5) empfiehlt ferner als Material zum Gelbfärben der Wolle das englische Flavin, welches durch Ausziehen von Quercitronrinde mit kochendem Wasser und

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 254 aus Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 19. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 86 aus Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 17. — (3) Dingl. pol. J. CXCIII, 324 aus Bull. soc. d'encourag., Juni 1869, 335; Chem. Centr. 1870, 34; Chem. News XX, 72. — (4) Dingl. pol. J. CXCI, 84, 85 aus Musterzeitung für Färberei 1868, Nr. 22 u. 23; Dingl. pol. J. CXCI, 342 aus Musterzeitung 1869, Nr. 1; Dingl. pol. J. CXCIV, 521 aus Musterzeitung 1869, Nr. 22. — (5) Dingl. pol. J. CXCII, 341 aus Musterzeitung 1869, Nr. 3.

Abkühlen des Decoctes in Form eines leichten gelben Pulvers dargestellt wird.

C. Delique (1) färbt Seinem Patent zufolge Holz tief schwarz durch einmaliges Eintauchen desselben in eine Mischung essigs. Lösungen von Eisen, Campecheholzextract und Galläpfelauszug. Er vereinigt also die verschiedenen Beizen, die bis jetzt getrennt angewendet wurden, zu einer.

Indigo.

Nach Maistre (2) reducirt nicht entfettete Wolle in alkalischem Wasser suspendirten Indigo bei einer ungefähr 40° betragenden Temperatur. Sie kann demnach ohne jede Küpe vollkommen echt gefärbt werden, aber freilich nur mit Aufwand beträchtlicher Zeit.

J. Lightfoot (3) bereitet reducirtes Indigotin in Teigform zum gleichzeitigen Aufdrucken von Blau und Grün mit den Beizen für Krappfarben auf Baumwoll- und Leinengewebe nach folgendem, Ihm patentirten Verfahren. Er zerreibt 1 Kil. Indigo mit Wasser, fügt 1 Kil. Zinnchlorür und 8 Liter Natron- oder Kalilauge von 20 bis 23° Bé. hinzu und bringt das Gemisch in einem kupfernen Kessel in 30 Minuten zum Kochen. Er setzt dann 8 Liter siedendes Wasser hinzu, läfst erkalten, giefst in 24 Liter kaltes Wasser, welches 0,4 Kil. Zucker oder 0,8 Kil. Melasse enthält, und fällt durch Salz-, Schwefel- oder Essigsäure (am Besten durch 6 Liter einer Essigsäure von 6° Bé.). Der Niederschlag, welcher 8 Liter Teig liefert, wird auf ein tiefes conisches Filter gebracht und nach dem Ablaufen der Lösung mit 2,4 bis 3,2 Kil. Gummi zusammengerührt. Um eine grüne Druckfarbe zu erhalten giebt man 1,6 Kil. salpeters. und ebensoviel essigs. Blei hinzu. Die bedruckten Zeuge müssen durch eine 25° warme Wasserglaslösung von 6° Bé. oder eine solche von kohlens. Kali von 14° Bé. genommen und mit kaltem Wasser gespült werden. Das

(1) Monit. scientif. XI, 778. — (2) Monit. scientif. XI, 70. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 140 aus Armengaud's Génie industriel, März 1869, 130; Bull. soc. chim. [2] XII, 348.

Grün wird in einer auf 35° erhitzten Lösung von 6 bis 7 Grm. doppelt-chroms. Kali in 1 Liter Wasser erzeugt; nach der Behandlung im Kuhkothbade von 70° kann auf gewöhnliche Weise mit Krapp, Garancin u. s. w. gefärbt und der weiſse Grund gebleicht werden.

Krappfarben.

Jenny (1) veröffentlicht eine ausführliche Abhandlung über die Türkischrothfärberei, aus welcher jedoch nur ein Auszug vorliegt. Nach diesem soll sich, abweichend von der bisherigen Annahme, das in der Oelbeize vorhandene Oel während der verschiedenen Operationen sehr wenig oxydiren, so daſs diese nach Seiner Meinung nur den Zweck haben, eine sehr feine Zertheilung desselben herbeizuführen, welche sein Eindringen in das Innere der Gewebsfaser ermöglicht. Trotzdem soll sich aber in letzterer, obwohl Anfangs die Thonerde nur auf ihrer Oberfläche niedergeschlagen wird, eine aus Fettsäure, Thonerde, Kalk, Zinnoxyd, Purpurin und Alizarin bestehende Lackfarbe bilden, welche ihr Feuer dadurch erhält, daſs sie von neutralem, mit reinem Alizarin gesättigtem Oel durchtränkt wird.

P. Schützenberger (2) spricht in einer Zusammenstellung über die Anwendung der Krapppräparate im Zeugdruck die Ansicht aus, daſs die Echtheit der damit erzeugten Farben der Menge von Sauerstoff umgekehrt proportional sei, welche übrig bleibt, wenn eine dem vorhandenen Wasserstoff entsprechende von dem Gesammtgehalt abgezogen wird.

A. Spirk (3) ist es mit Hülfe der von H. Köchlin (4) als Beizen empfohlenen essigs. Salze des Chroms und Urans gelungen, durch Krappextract auf mit essigs. Thonerde imprägnirten Baumwollgeweben neben Blauholzschwarz gleichzeitig Flohbraun, Roth und Rosenroth, Violett

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 335 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868, 747. — (2) Monit. scientif. XI, 875. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 157. — (4) Jahresber. f. 1868, 985.

u. s. w. zu erzeugen. Er beschreibt die Zusammensetzung der verschiedenen, von Ihm benutzten Druckfarben und das bei Anwendung derselben einzuhaltende Verfahren.

Krappfarben.

C. Köchlin (1) giebt eine Methode an zur Wiedergewinnung des Krappextractes aus verdorbenen Walzendruckfarben. Letztere verändern sich schnell, besonders durch die Einwirkung der Essigsäure auf die Abstreichmesser, welche in wenig Stunden so viel Eisen in die rothen Farben bringt, dafs diese unbrauchbar, oder höchstens, durch Zusatz von Eisenbeize, für Granatbraun verwendbar werden. Erhitzt man nun 10 Liter dieser Farben, welche im Liter 300 Grm. Pernod'sches Extract (2) enthalten, zwei Stunden lang im Wasserbade mit 3 Liter Schwefelsäure von 66° Bé., so erhält man durch nachheriges Decantiren mit Wasser allen Farbstoff wieder in reinem, anscheinend völlig unverändertem Zustand.

Scheurer-Rott (3) spült die mit Krappfarben bedruckten Stoffe, um Verlust an Farbstoff durch das Waschen zu verhüten, in Wasser, worin Kreide oder Thonerdehydrat suspendirt ist. Diese Zusätze absorbiren den frei werdenden Farbstoff, verhindern, dafs derselbe in den weifsen Grund eindringt, und reifsen ihn beim Stehen zu Boden. Der Niederschlag wird mit Schwefel- oder Salzsäure in der Wärme behandelt und nach der Entfernung der gelösten Erden und Verdickungsmittel durch Auflösen in Aetznatron, Filtriren und Fällen durch Säure gereinigt.

Künstliches Alizarin.

C. Graebe und C. Liebermann (4) haben Sich die weiter oben (S. 491) angegebenen Methoden der Darstellung von Alizarin aus Anthracen patentiren lassen. Aus

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 320 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868, 341; Bull. soc. chim. [2] XI, 271. — (2) Jahresber. f. 1867, 958. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 321 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868, 930; Bull. soc. chim. [2] XI, 272. — (4) Monit. scientif. XI, 384, 465; Bull. soc. chim. [2] XI, 516; Dingl. pol. J. CXCIII, 140; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 504.

Künstliches Alizarin.

diesem Grunde bespricht Greiff (1) die Gewinnung des Anthracens. Die bei der Theerdestillation zuletzt übergehenden Antheile werden auf ein dichtes Tuchfilter gebracht und nach dem mehrere Tage in Anspruch nehmenden Abtropfen zwischen warmen Platten geprefst. Man erhält harte, trockene, schmutziggrüne Kuchen, welche reich an Anthracen sind und durch Umkrystallisiren aus leichtem Theeröl ein fast weifses Product liefern. Doch bleibt in dem abgelaufenen Schweröl viel Anthracen zurück. Auch durch Erhitzen der weicheren Pechsorten der Theerdestillerieen läfst sich Anthracen, und zwar in leicht zu reinigendem Zustande gewinnen, wenn eben so verfahren wird, wie es bei der Sublimation des Salmiaks üblich ist. Die Ausbeute ist sehr wechselnd, doch wird es nach Greiff's Ansicht nicht schwer halten, zur Alizarinfabrikation hinreichende Mengen zu erlangen.

J. Brönner und H. Gutzkow (2) stellen nach Angabe Ihres Patentes Anthracen durch Destillation von Asphalt oder Steinkohlenpech in überhitztem Wasserdampf dar. Dasselbe wird mit Oxydationsmitteln, am Besten mit Salpetersäure von geeigneter Concentration (1,3 bis 1,5 spec. Gew.), behandelt, dann mit Wasser gewaschen und in Schwefelsäure gelöst mit salpeters. Quecksilberoxydul zusammengebracht. Letzteres soll durch alle anderen Sauerstoff abgebenden Substanzen ersetzt werden können. Das Product enthält zwei Farbstoffe, Alizarin und einen dem Purpurin ähnlichen, und kann in den verschiedensten Flüssigkeiten gelöst werden. Um eine reichlichere Farbenbildung zu bewirken behandelt man dasselbe vor dem Auflösen mit einem Alkali, fällt durch Säure, und reinigt durch Krystallisation oder Sublimation.

Meister, Lucius und Comp. in Höchst fabriciren

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 511; Chem. News XX, 227. — (2) Monit. scientif. XI, 851, 865; Dingl. pol. J. CXCIV, 350.

ebenfalls, jedoch nach einem geheim gehaltenen Verfahren, künstliches Alizarin. P. Alfraise und C. Köchlin (1) haben dieses Präparat untersucht und gefunden, daſs dasselbe in seinem Verhalten wesentlich von dem des Krappalizarins abweicht. Ersterer schlägt deshalb vor, ihm, als einem weder aus Alizarin noch Purpurin bestehenden, aber beiden ähnlichen Körper den Namen Alizapurin zu geben.

P. Bolley (2) erhält jedoch ganz andere Versuchsresultate, welche Ihn zu der Ueberzeugung führen, daſs in dieser Substanz gewöhnliches Alizarin, und zwar als Hauptbestandtheil vorhanden ist. Auch E. Kopp (3) hat durch eine Reihe von Reactionen dargethan, daſs die Eigenschaften des künstlichen Alizarins mit denen des natürlichen fast vollständig übereinstimmen.

Anilinfarben.

Ein J. M. E. Poulain (4) ertheiltes Patent betrifft die Herstellung von Chloranilin und Chlortoluidin, so wie die Anwendung derselben zur Erzeugung verschiedener Farbstoffe. Benzol wird durch Chlor unter Mithülfe von etwas Jod in Chlorbenzol übergeführt, aus dem Rohproduct durch Destillation das Monochlorbenzol abgeschieden, nitrirt und dann mit Essigsäure und Eisen behandelt. Nach Zusatz von Alkali destillirt im Dampfstrom das gebildete Chloranilin ab und auf gleiche Weise wird aus Toluol Chlortoluidin erhalten. Durch Erhitzung von 1 Th. des ersteren mit 2 Th. des letzteren und einer kleinen Menge käuflichen Anilins gewinnt man salzs. Rosanilin; bei Umkehrung des Mengenverhältnisses Mauvanilin. Chloranilin mit etwas Anilin erhitzt liefert schieferblaues Violanilin, Chlortoluidin unter gleichen Umständen gelbes Chrysotoluidin. Durch Einwirkung von Brom- oder Jodmethyl

(1) Monit. scientif. XI, 873, 915. — (2) Monit. scientif. XI, 1065 aus Schweiz. pol. Zeitschr. XIV, 145; Dingl. pol. J. CXCV, 77; Bull. soc. chim. [2] XII, 503. — (3) Monit. scientif. XI, 1138. — (4) Monit. scientif. XI, 1096, 1136; Bull. soc. chim. [2] XII, 501; Dingl. pol. J. CXCIV, 453.

Anilinfarben. oder Aethyl auf Chlor-, Brom- oder Jodanilin und Toluidin entstehen Methyl- oder Aethylchloranilin und -Toluidin, welche, nach der Entfernung der gleichzeitig gebildeten Brom- oder Jodwasserstoffsäure durch alkalische Lösungen, zur Darstellung verschiedener Farbstoffe dienen. Diese kann sowohl durch Erhitzung der Gemische mit Anilin, wie auch durch Behandlung mit chlors. oder chroms. Kali bei Gegenwart von schwefels. Kupfer bewerkstelligt werden.

E. C. P. Ulrich (1) will nach Seiner Patentbeschreibung einen neuen scharlachrothen Farbstoff dadurch erhalten, dafs Er entweder 4 Th. essigs. Rosanilin mit 3 Th. salpetrigs. Blei erhitzt, in Wasser löst und mit Schwefelsäure von Blei befreit, oder gleiche Theile von Perkin'schem Violett, irgend einer Säure und Wasserstoffsuperoxyd oder einem anderen Oxydationsmittel kocht. Zur Abscheidung des Farbstoffs werden die Lösungen mit Kochsalz gesättigt. Löst man denselben in Alkohol, setzt Jodäthyl oder Jodmethyl hinzu, und erhitzt in einem geschlossenen Gefäfs, so soll ein Rosafarbstoff entstehen.

Anilinroth. P. Schützenberger (2) berichtet über Coupier's Verfahren zur Fabrikation von Anilinroth ohne Arsensäure. Dasselbe besteht in der Behandlung von reinem oder mit Toluidin vermischtem Anilin mit Nitrotoluol oder letzteres enthaltendem Nitrobenzol, Salzsäure und kleinen Mengen von metallischem Eisen bei einer geeigneten Temperatur (etwa 200°). Das entstehende Roth ist mit dem gewöhnlichen identisch, bei der Anwendung von Anilin und Toluol nähert sich sein Farbeton dem des Fuchsins, bei der von Toluidin spielt das Roth ins Violette und die Ausbeute ist

(1) Monit. scientif. XI, 674; Dingl. pol. J. CXCIV, 521. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 479 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868, 925; Zeitschr. Chem. 1870, 82; Chem. Centr. 1869, 555; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 186; Monit. scientif. XI, 292; Bull. soc. chim. [2] XI, 269; J. pharm. [4] IX, 414; vgl. Coupier's Darstellung von Toluidinroth, Jahresber. f. 1866, 901.

mindestens eben so grofs, wenn nicht gröfser, wie die mit Hülfe von Arsensäure erhaltene. Anilinroth.

Versuche, welche Greiff (1) nach diesen Angaben machte, ergaben wenig günstige Resultate, da neben Roth viel schmutziges Violett gebildet wurde und durch theilweise Zersetzung des Nitrobenzols bedeutende Mengen unlöslicher, harziger und huminartiger Substanzen entstanden.

C. Zulkowsky (2) macht Mittheilungen über die Anwendung des Fuchsins zum Scharlachfärben von Wolltuch. Diese gelingt nur in ganz verdünnten Lösungen, da in concentrirten die Fäserchen stellenweise mit einem bronzeartigen Ueberzug versehen werden, welcher ein Rosanilinsalz des aufgefärbten gelben Farbstoffs, z. B. der Pikrinsäure oder des Naphtalingelbs ist, und mit Hülfe alkalischer Färbeflotten, da diese allein im Stande sind, der Wolle eine feurige und satte Farbe zu ertheilen. Man mufs deshalb das Tuch mit Kreuzbeerextract oder Flavin grundiren und dann in einer auf 50 bis 60° erwärmten Lösung von 0,145 Th. Diamantfuchsin und 1,7 Th. krystallisirter Soda in 1000 Th. Wasser ausfärben. Da das Fuchsin durch Pressen bei zu hoher Temperatur nachdunkelt, müssen die Prefsplatten mit Dampf von geringer Spannung erwärmt werden.

M. Reimann (3) läfst die eben erwähnte Bildung von Rosanilinpikrat nicht als Grund der Unmöglichkeit zu, Scharlach aus Pikrinsäure und Fuchsin zu erzeugen. Er sucht diesen ausschliefslich in unserer Gewohnheit, im Scharlach einen Antheil unzerlegbares Orange zu sehen, welches in dem mit Pikrinsäure hergestellten nicht vorhanden sein kann.

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 248. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 142; Bull. soc. chim. [2] XII, 329; Monit. scientif. XI, 696. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 328; Bull. soc. chim. [2] XII, 330.

Aldehydgrün.

Derselbe (1) giebt zur Darstellung des Aldehydgrüns folgende Anweisung. 4 Th. Fuchsin werden in einer Mischung von 6 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser gelöst und nach Zusatz von 16 Th. Aldehyd so lange im Wasserbad erhitzt, bis sich ein grünlich-blauer Reflex zeigt und ein Tropfen mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser rein blau färbt. Dann wird in eine kochende Auflösung von 48 Th. unterschwefligs. Natron in 3000 Th. Wasser gegossen und nach dem Absitzen vom ausgeschiedenen Anilingrau oder Argentin abfiltrirt. Die durchgelaufene rein grüne Flüssigkeit kann direct zum Färben verwendet werden.

Jodgrün.

Th. Peters (2) empfiehlt, Wolle, welche mit Jodgrün gefärbt werden soll, zuerst mit Sumachabsud zu behandeln, dann je 5 Th. in ein kochendes Bad aus 25 Th. flüssigem Jodgrün und 75 Th. Wasser mit je nach dem verlangten Ton zu bemessenden Mengen Pikrinsäure zu bringen, auszuwinden und schliefslich die Farbe in einer Mischung von 100 Th. Wasser, $^1/_4$ Th. englischer Schwefelsäure und $^1/_8$ Th. flüssigem Zinnchlorid zu entwickeln. Die benutzten Flüssigkeiten müssen vor jedem neuen Gebrauch einen die Hälfte der angegebenen Mengen betragenden Zusatz von den verschiedenen Substanzen erhalten. Jodgrün in Teigform vertheilt man in dem zwanzigfachen Gewicht Wasser, dem etwas Schwefel- oder Essigsäure zuzugeben ist, verdünnt dann 50 Th. Mischung mit 150 Th. Wasser und filtrirt nach Zusatz von 1 Th. Ammoniak.

W. Kalle (3) zieht vor, in Teigform versandtes Jodgrün nach dem Verdünnen mit 1 oder 2 Th. Wasser in 6 bis 8 Th. Alkohol zu lösen und demselben beim Imprägniren

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 260 aus Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 11. — (2) Monit. scientif. XI, 1056; Bull. soc. chim. [2] XII, 501; Chem. News XX, 239. — (3) Monit. scientif. XI, 1067; Bull. soc. chim. [2] XII, 502; Chem. News XX, 287.

der Wolle das gleiche Gewicht des angewandten Teigs 30procentiger Natronwasserglaslösung zuzusetzen. Er räth, das nach mehreren Operationen mit Farbstoff gesättigte Entwickelungsbad (dessen Zusammensetzung Peters angegeben hat) zu filtriren, mit Ammoniak zu neutralisiren und nach Zugabe von Wasserglas als Färbeflotte zu gebrauchen.

Anilingrau. Bloch (1) stellt Anilingrau durch bis zum beginnenden Steigen fortgesetztes Erhitzen von 1 Th. Anilin mit 5 Th. flüssiger Arsensäure her. Das Rohproduct wird mit einer kochenden Mischung von 20 Th. Wasser und 5 Th. Salzsäure behandelt, dann filtrirt und das Ungelöste erst mit Wasser, dann mit schwacher Sodalösung ausgewaschen. Zur Auflösung des trockenen Farbstoffs dient Alkohol, welcher mit $^{1}/_{10}$ Schwefelsäure versetzt ist; Wolle oder Seide färben sich direct durch sehr geringe Mengen desselben.

Anilinschwarz. E. G. P. Thomas (2) giebt eine Anweisung zum Schwarzfärben von Wolle und Baumwolle mit Anilin, welche von der von Persoz (3) veröffentlichten nur darin abweicht, dafs der Beize eine doppelt so grofse Menge von chroms. Kali und Kupfervitriol, aber nur halb so viel Schwefelsäure zugesetzt und das 40° warme Anilinbad (mit 40 Grm. oxals. Anilin im Liter) mit einem Ueberschufs von Oxalsäure versehen wird.

Gonin und Glanzmann (4) erhielten ein Patent auf folgende Mischung, welche als Druckfarbe angewendet echtes Schwarz auf Seide und Wolle erzeugen soll : 1000 Grm. Gummilösung, 100 Grm. chlors. Kali, 100 Grm. Salmiak, 250 Grm. salzs. Anilin, 125 Grm. salpeters. Anilin von 50° Bé. Nach gänzlicher oder theilweiser Weglassung

(1) Monit. scientif. XI, 71. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 86 aus Technologiste, September 1868, 685. — (3) Jahresber. f. 1867, 965. — (4) Monit. scientif. XI, 302, 469; Bull. soc. chim. [2] XI, 265; Dingl. pol. J. CXCIII, 174.

Anilinschwarz. des Verdickungsmittels sollen die Mengenverhältnisse der übrigen Substanzen auch für die Färberei geeignete sein.

J. Higgin (1) wendet jetzt statt der chroms. Salze, die Er früher (2) benutzte, um Anilinschwarz darzustellen, die Chloride von Eisen oder Chrom und statt des schwefels. Kupfers die Sulfocyanverbindung an. Erstere sollen ermöglichen, reines Anilin an die Stelle des salzs. oder weins. Salzes zu setzen, und letzteres soll das Beginnen der Oxydation vor dem Drucken und Trocknen der Farbe verhindern.

Ch. Lauth (3) liefs Sich ein Verfahren zum Färben und Bedrucken aller Pflanzen- und Thiersubstanzen mit Anilinschwarz patentiren. Nach demselben werden Baumwolle, Leinwand, Hanf, Holz u. s. w. zuerst mit concentrirter Mangansalzlösung gebeizt, getrocknet und mit einem Alkali behandelt, dann der Luft ausgesetzt, um das abgeschiedene Manganoxydul höher zu oxydiren (was auch mit Hülfe von Chlorkalk geschehen kann) und nach dem Waschen in ein aus 1 Liter Wasser, 50 Grm. Anilin und 100 Grm. Salzsäure bestehendes Bad gebracht. Die erzeugte, Anfangs grüne Farbe, geht durch Behandlung mit Alkalien oder Seife in eine tief schwarze über, deren Intensität durch saures chroms. Kali noch verstärkt wird. Auf Wolle, Seide, Leder, Haaren, Federn, Elfenbein u. s. w. ruft man den Niederschlag von Manganoxyd durch Eintauchen in eine Lösung von mangans. oder übermangans. Alkali hervor, verfährt aber im Uebrigen wie angegeben wurde. Durch Aenderungen der Concentration der Beize und des Färbebades, dem auch andere Basen, wie Toluidin, Cumidin, Naphtylamin zugesetzt werden können, lassen sich grau-blaue und braun-violette Töne erhalten.

J. Persoz (4) spricht die Ansicht aus, dafs Anilin-

(1) Monit. scientif. XI, 600; Dingl. pol. J. CXCIII, 98. — (2) Jahresber. f. 1867, 965. — (3) Monit. scientif. XI, 775; Dingl. pol. J. CXCIII, 522. — (4) Monit. scientif. XI, 878.

lösungen von der oben angegebenen Concentration für die Färberei zu kostspielig seien.

Anilinblau. Nach Blumer-Zweifel's (1) Patent läfst sich dadurch, dafs in den zur Darstellung von Anilinschwarz dienenden Mischungen das Kupfersalz durch eine Eisenverbindung ersetzt wird, ein dem Indigo ähnliches Blau erhalten. Zum Druck sollen folgende Mengenverhältnisse geeignet sein : 1 Liter Wasser, 100 Grm. Stärke, 40 Grm. chlors. Kali, 3 bis 4 Grm. schwefels. Eisen, 10 Grm. Salmiak und 60 Grm. salzs. oder weins. Anilin. P. Bolley (2) ist durch dieses Verfahren zu guten Resultaten gelangt.

Lydin. P. Guyot (3) versuchte Stark's (4) Tyralin darzustellen, fand jedoch, dafs durch die geringfügigsten Abänderungen des von jenem angegebenen Verfahrens zwischen Blau und Rothviolett schwankende Farbentöne entstehen. Er gelangte auf folgende Weise mit Sicherheit zu einem gleichförmigen Product, einem schönen Violett, welches Er Lydin nennt. 100 Grm. Anilin werden mit 100 Grm. rauchender Salzsäure vermischt, welche vorher mit 120 CC. destillirtem Wasser verdünnt wurde. Dieses Gemisch giefst man in eine Lösung von 90 Grm. rothem Blutlaugensalz in 850 CC. Wasser, kocht 1½ Stunden, läfst erkalten und wäscht den gebildeten Niederschlag durch Decantiren. Derselbe wird in einer wässerigen, fast gesättigten Lösung von Oxal- oder Weinsäure aufgelöst. Durch Eindampfen erhält man ein teigartiges, in Wasser lösliches Product, welches durch Alkalien gefällt wird und mit Hülfe von Alkohol oder Holzgeist gereinigt werden kann. Die Mutterlaugen liefern beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, wenn sie vorher mit Oxalsäure ge-

(1) Monit. scientif. XI, 302, 468; Bull. soc. chim. [2] XI, 266. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 174 aus Schweiz. pol. Zeitschr. XIV, 71. — (3) Compt. rend. LXIX, 829; Monit. scientif. XI, 1054; Dingl. pol. J. CXCV, 154; Zeitschr. Chem. 1869, 734; Chem. News XX, 201. — (4) Jahresber. f. 1862, 695.

Lydin. sättigt werden, eine grüne Lösung, aus welcher Alkalien ein violettes Pulver niederschlagen, welches zwar weniger schön ist, als das Lydin, aber dieselben Eigenschaften besitzt. Unterschwefligs. Natron fällt den Farbstoff mit hell violett-blauer Farbe, Thonerde bildet einen rothvioletten Lack; Seide und Wolle werden direct, Baumwolle nach dem Beizen mit Thonerde gefärbt und die erzeugten Farben durch kohlens. Alkalien und Ammoniak nicht verändert. Das reine Lydin bildet ein in Wasser unlösliches Pulver, welches wenig löslich in Aether und Benzol ist. Da dasselbe sehr leicht von fetten Säuren gelöst wird, kann man mit seiner Hülfe Verfälschungen von Oelen mit Oelsäure erkennen. Mit alkoholischer Lösung gefärbter Traubenzuckersyrup gleicht dem aus Maulbeeren hergestellten vollkommen; doch wirkt das Lydin giftig, wenn es genossen wird, oder in directe Berührung mit dem Blute kommt.

Marron, Vesuvin. R. Knosp (1) bringt zwei neue Farbstoffe in den Handel, von welchen der erste, das Marron, angeblich ein Oxydationsproduct der höheren Homologen des Anilins und Toluidins, Wolle und Baumwolle kastanienbraun, der zweite, das Vesuvin, diese sowohl, wie auch Seide orangegelb bis lebhaft braun färbt. Die mitgetheilten Anleitungen zum Gebrauch beider weichen kaum von den für Fuchsin und andere Anilinfarben üblichen ab.

Naphtalinscharlach. Das von A. Clavel (2) beschriebene Verfahren der Darstellung eines rothen Farbstoffs durch Einwirkung von Phtalamin auf ein Naphtylaminderivat rührt, wie Scheurer-Kestner (3) berichtet, ursprünglich von Schiendl in Wien her. Nach demselben wird ein braunes krystallisirbares Pulver erhalten, welches in kochendem Wasser

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 341, 427 aus Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 8 u. 9. — (2) Jahresber. f. 1868, 991. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 513 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse XXXIX, 141, 143; Monit. scientif. XI, 462.

und in Alkohol löslich, in kaltem Wasser dagegen fast unlöslich ist. Die Lösungen zeigen Dichroïsmus in hohem Grade; sie werden sowohl durch Säuren, wie durch Alkalien gefällt und durch Zink und Salzsäure entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine olivenfarbige Lösung, welche durch Verdünnen mit Wasser erst gelb, dann orange und roth gefärbt wird, bei Zusatz von viel Wasser jedoch den Farbstoff als violettes Pulver ausfallen läfst. Derselbe liefert auf Seide eine der mit Safflor erzeugten ähnliche Farbe, ein Violettrosa mit orangefarbenem Schimmer. Durch Bedrucken von Wolle und insbesondere von Baumwolle werden aber, wie Brandt erprobte, weniger schöne und lebhafte Farben erhalten, wie mit Hülfe von Fuchsin.

Sandelroth.

Rave (1) will den Farbstoff aus Sandel- oder Kalliaturholz dadurch in Extractform bringen, dafs Er zunächst (analog dem Verfahren bei der Garancinfabrikation) das Holzpulver mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, dann wiederholt mit alkalihaltigen Flüssigkeiten auszieht und die gewonnenen Lösungen entweder eindampft oder durch Säurezusatz fällt.

Chinesisches Grün.

P. Champion (2) beschreibt nach eigener Anschauung die Bereitung des bekannten, von China aus in den Handel gelangenden Materials zum Grünfärben der Seide. Die Rinde verschiedener Rhamnusarten wird mit einem Messer von den Zweigen abgelöst, in Eisenkesseln mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht und dann sammt der Flüssigkeit in Thonkrüge gebracht. Nach dem Stehen über Nacht filtrirt man mit Hülfe von Bambuskörben und versetzt das Filtrat mit schwacher Sodalösung (?), welche durch Auslaugen der Asche von Oelkuchen erhalten wird, bis seine ursprünglich braune Färbung in eine sehr dunkele übergegangen ist. Dasselbe wird nun zum Tränken grofser

(1) Monit. scientif. XI, 471; Bull. soc. chim. [2] XI, 517. — (2) Monit. scientif. XI, 1125; vgl. diesen Jahresber. S. 1018, Anmerk. 1.

Chinesisches Grün.

Stücke von Baumwollenzeug verwendet, welche man nach dem Abtropfen auf Rasenplätzen ausbreitet. Da die Einwirkung hellen Sonnenscheins vermieden werden mufs, bleibt die Fabrikation auf wenige Monate im Jahr beschränkt. Licht und Feuchtigkeit scheinen eine Oxydation herbeizuführen, welche die braune Farbe in eine tief grüne umwandelt; jedoch geschieht diefs nur an der der Sonne zugekehrten Seite, während die auf dem Grase liegende sich sehr wenig färbt. Man wiederholt das Tränken und Ausbreiten der Gewebe 10- bis 15-mal, um eine möglichst grofse Menge des grünen Farbstoffs zu erzielen. Dieser wird in besonderen Fabriken durch Eintauchen des Zeugs in kochendes Wasser von der Baumwolle losgelöst, zur Syrupdicke verdampft, auf Papierblätter gestrichen und an der Luft getrocknet. Um Seide zu färben weichen die Chinesen den Farbstoff in Wasser auf, zerreiben ihn zu feinem Brei und vermischen diesen mit Eisenvitriollösung und einer tief gelben Abkochung gerösteter Kive-ho-Körner. Die Seide wird wiederholt in das Gemisch getaucht, zwischendurch aber kräftig auf einem mit Leinwand überzogenen Tisch geklopft und schliefslich im Schatten getrocknet.

Chinesische Tusche.

Derselbe giebt ferner ausführliche Nachrichten über die Herstellung der Tusche. Als Materialien dienen durch Verbrennen von Schweinefett oder von Samenölen gewonnener Rufs (ersterer für die besseren, letzterer für die geringeren Sorten) und aus Büffelhaut erzeugte Leimlösung. Dieselben werden erhitzt, mit einer kleinen Menge Harzöl versetzt und zu einem vollkommen homogenen Brei verarbeitet. Der durch anhaltendes Erwärmen auf 50 bis 60° hinreichend verdickten Masse wird ihr eigenthümlicher Geruch durch Borneocampher und Moschus ertheilt; sie erhält nach mehrtägigem Liegen ihre Form durch Pressen in einfachen Holzformen, nachdem sie über glimmender Asche erweicht ist, und wird dann mit Hülfe einer harten Bürste mit einer dünnen Schicht von geschmolzenem Wachs überzogen.

Copirtinte.

R. Böttger (1) stellt eine schwarz aus der Feder fliefsende Copirtinte dadurch her, dafs Er 1 Unze Campecheholzextract und 2 Drachmen krystallisirter Soda in 8 Unzen destillirtem Wasser unter Erwärmen löst und unter starkem Umrühren 1 Unze Glycerin von 1,25 spec. Gewicht, 15 Gran in Wasser gelöstes neutrales chroms. Kali und den Schleim von 2 Drachmen fein gepulvertem arabischem Gummi zusetzt. Die mit derselben gemachten Schriftzüge liefern noch nach langer Zeit beim Ueberstreichen mit einem Falzbein oder dem Daumennagel scharfe Copien auf weifsem Schreibpapier, doch nicht mit Hülfe der gewöhnlichen Presse.

Glimmerbronze.

F. Rotter (2) in Amberg fabricirt aus Glimmer sogenannte Krystallfarben oder Brocate, die zur Färbung von Gelatine, Siegellack, Papier, Geweben, Glas-, Porcellan-, Metall- und Holzgegenständen dienen. Dieselben werden mit Hülfe zweckentsprechender Bindemittel befestigt, z. B. mit Glycerinleim (4 Th. Leim, 1 Th. Glycerin), Glycerinkleister (3 Th. Stärke, 1 Th. Glycerin), Sandarac-, Dammar-, hellem Copallack oder gewöhnlichem Oelanstrich.

C. O. Cech und L. Schneider (3) untersuchten diese Brocate, welche (auch in Wien und London) dadurch hergestellt werden, dafs man Kaliglimmer in Pochwerken zerkleinert, mahlt, mit Salzsäure auskocht und nach dem Auswaschen färbt. Es ergab sich, dafs zur Färbung folgende, zum Theil in Wasser lösliche Substanzen benutzt werden: Cochenille für Rosa, Fuchsin für Carmoisin, Fuchsin und Havannabraun für Hochroth, Hofmann's Violett für Violett, Berlinerblau für Hellblau, Anilinblau

(1) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 13; Dingl. pol. J. CXCI, 175; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 43; Bull. soc. chim. [2] XII, 164; Monit. scientif. XI, 786. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 502 aus Bayerische Gewerbezeitung 1869, Nr. 4; Monit. scientif. XI, 607. — (3) J. pr. Chem. CVII, 291; Dingl. pol. J. CXCIII, 427; Chem. News XX, 203.

Glimmerbronze. oder Girard's Violett für Dunkelblau, Anilinblau und Curcuma für Grün, Blauholz für Violblau, Indigopulver für Stahlblau, Rindenabsud für Dunkelbraun, Lack von Blauholz und Lackmus für Schwarz, Curcuma für Gold. Silberbronze ist reiner Glimmer ohne Zusatz und Farbe.

H. Cohn (1) erwähnt, dafs M. Raphael in Breslau blaue Glimmerbrillen für Schmiede und Feuerarbeiter anfertigen läfst, die ihre blaue Farbe einer zwischen zwei Glimmerplatten befindlichen gefärbten Gelatineschicht verdanken. H. Schwarz (2) empfiehlt, statt der Gelatine den sogenannten Kupferlüster der Porcellanfabriken anzuwenden, der wegen seines Goldgehalts den Glimmer nach dem Einbrennen über einer Spiritus- oder Gaslampe im durchfallenden Licht schön hellblau gefärbt erscheinen läfst, ohne die Deutlichkeit des Sehens zu beeinträchtigen.

Zinnober. W. Artus (3) findet, dafs Zinnober, der in der Stubenmalerei häufig zur Erzielung einer gröfseren Deckkraft mit Bleiweifs verrieben wird und dadurch Neigung zum Braunwerden bekommt, durch Vermischen mit dem achten Theil seines Gewichts Schwefelblumen vor Aenderungen des Farbentons geschützt werden kann.

Wolframfarben. F. Sacc (4) liefs sich durch Vermittelung des Fabrikanten E. Rousseau die Herstellung von Mineralfarben mittelst Wolframsäure patentiren. Durch die Zersetzung von wolframs. Natron mit Metallsalzen werden Verbindungen erhalten, von welchen die mit Baryt weifs, mit Nickel hellgrün, mit Chrom dunkelgrün, mit Kobalt violett, nach dem Glühen blau, mit Zinnoxydul indigoblau, mit Eisen braungelb ist, während die reine Säure eine feine hellgelbe Farbe hat. Versuche (5) ergaben, dafs der unschädliche

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 257 aus Breslauer Gewerbeblatt 1869, Nr. 7. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 163. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 340 aus Vierteljahrsschr. f. techn. Chem. IX, 157. — (4) Monit. scientif. XI, 469; Bull. soc. chim. [2] XI, 517. — (5) Compt. rend. LXVIII, 810; Monit. scientif. XI, 204; Instit. 1869, 41; Bull. soc. chim. [2] XI,

und unveränderliche wolframs. Baryt eben so gut deckt, wie Bleiweifs und sich in der Wasserfarben- und Oelmalerei, so wie in der Chromolithographie verwenden läfst.

Schellack-anstrich.

C. Puscher (1) empfiehlt für wasserdichte Anstriche eine Lösung von 3 Th. Schellack in 1 Th. Salmiakgeist und 6 bis 8 Th. Wasser. Man läfst das Gemenge 12 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen und kocht dann in einem irdenen Gefäfs, bis der Schellack vollständig gelöst ist. Die Lösung kann mit den verschiedensten Farben (nur nicht mit gypshaltigen) vermischt oder abgerieben werden und ist ausgezeichnet durch ihr Lösungsvermögen für einige Anilinfarben, wie Grün und Gelb. Gyps, Kochsalz oder verdünnte Säuren scheiden den Schellack in Verbindung mit gelösten Farbstoffen aus, wodurch sich Lackfarben für den Buntpapier-, Tapeten- und Gewebedruck erhalten lassen, die mit Leinöl abgerieben auch in der Buchdruckerei, Lithographie und Malerei benutzt werden können.

Vergolderleim.

Gebr. Totin (2) geben ein Verfahren an zur Darstellung des sogenannten Vergolderleims, der von den Fabrikanten der Spiegel- und Bilderrahmen, des Glaspapieres und als Appretur für Teppiche und Gewebe gebraucht wird. Man kocht eine zu feinen Fädchen zerkleinerte Kaninchenhaut im Wasserbade und filtrirt die Lösung durch einen Korb mit siebförmigem Boden. Die erhaltene Leimbrühe wird noch heifs mit einer warmen Lösung von 100 Grm. Zinkvitriol und 25 Grm. Alaun versetzt und in einen rechteckigen Kasten gebracht. Nach dem im Winter ungefähr 24, im Sommer 48 Stunden erfordernden Gestehen wird die Masse mit einem scharfen Instrument vom Kasten losgelöst und dann in dünne Blätter oder Tafeln

843; Dingl. pol. J. CXCI, 421, 501; Zeitschr. Chem. 1869, 315; Chem. Centr. 1869, 528; Chem. News XIX, 225. — (1) Dingl. pol. J. CXCI, 174; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 113; Chem. Centr. 1869, 720; Bull. soc. chim. [2] XII, 166. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 516 aus Armengaud's Génie industriel, September 1869, 119; Chem. News XX, 274.

zerschnitten, die auf Netzen getrocknet werden. Bei der Anwendung sind die Tafeln 8 bis 10 Stunden lang in Wasser einzuweichen, wodurch sie ihr achtfaches Gewicht Wasser aufnehmen, und dann im Wasserbade zu schmelzen.

Eisenlack. Weifskopf (1) stellt einen schwarzen Lack für Eisengegenstände dadurch her, dafs Er Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis sich ein syrupartiger Niederschlag bildet. Dieser wird sorgfältig mit Wasser gewaschen, mit Hülfe einer Bürste auf das Eisen aufgetragen, dann bei gelinder Hitze eingebrannt und nach dem Abkühlen mit Leinöl abgerieben.

Lackirung auf Zink. Nach J. Miller (2) erhält man dauerhafte Anstriche auf Zinkblech, wenn man dasselbe mit Bimssteinmehl nafs abschleift, dann mit Zinkweifs oder Erdfarben überstreicht und endlich mit fettem Leinölfirnifs, welcher in zwei- bis dreimal 24 Stunden bei 75 bis 88° getrocknet wird, lackirt. Mit Bleioxyd gekochte Firnisse, so wie Blei, Kupfer oder Eisen enthaltende Farben blättern ab, da durch die reducirende Wirkung des Zinks pulverige Ausscheidungen entstehen, welche die Cohäsion aufheben.

Oelpergament. T. C. Hofmann (3) macht Leinwand oder Papier pergamentähnlich durch mehrmaliges Bestreichen mit einer Mischung von 1 Th. Bleiweifs, $^2/_3$ Th. gebranntem Gyps, $^1/_4$ Th. gelöschtem Kalk und der Lösung von $^2/_3$ Th. Pergamentleim. Dieser Grund wird mit Bimsstein abgeschliffen und drei- bis viermal mit Leinöl überzogen, welchem $^1/_3$ gebleichter Glättefirnifs zugesetzt wurde. Durch Beimischung von Mineralfarben zum Oelanstrich kann die Masse beliebig gefärbt werden; sie widersteht dem Wasser und deshalb läfst sich mit Blei- oder farbigen Stiften darauf Geschriebenes leicht wegwaschen.

(1) Chem. News XX, 177; Bull. soc. chim. [2] XIII, 89. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 511 aus Württemb. Gewerbeblatt 1869, Nr. 22. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 455 aus Gewerbeblätter für Kurhessen.

Pauspapier.

E. Dietrich (1) beobachtete, dafs Pauspapier, welches durch Eintauchen von Seidenpapier in auf 60 bis 70° erwärmten, mit Bleioxyd gekochten und mit $2^1/_3$ bis 3 Th. Benzol verdünnten Leinölfirnifs hergestellt wird, sich nach dem Abpressen und Verjagen des Benzols beim Trocknen so stark erhitzt, dafs leicht Selbstentzündung eintritt.

Häusel (2) fand, dafs man durch Abreiben von Schreib- oder Zeichenpapier mit Petroleum ein in 4 bis 5 Minuten trocknendes Durchzeichenpapier erhalten kann, welches allen Anforderungen entspricht.

Photographie.

Ducos de Hauron (3) liefs sich ein Verfahren der Erzeugung farbiger Photographieen patentiren. Er nimmt drei Bilder auf, von welchen das erste nur die rothen und gelben, das zweite die blauen und violetten, das dritte die grünen Partieen des abzubildenden Gegenstandes wiedergiebt. Diefs wird dadurch erreicht, dafs man vor das Objectiv jedesmal eine andere, passend gefärbte Glasplatte befestigt. Zur Aufnahme dient ein mit fünfprocentiger Bromkaliumlösung getränktes Papier, welches in einem Bade aus 100 Grm. Wasser, 20 Grm. salpeters. Silber, 2 Grm. Weinsäure und 5 Centigramm Citronsäure empfindlich gemacht und nach dem Trocknen mit Ammoniak geräuchert wird. Von den Papierbildern werden Copieen auf Collodiumhäutchen gemacht, welche mit chroms. Kali enthaltender Gelatine von entsprechender Farbe überzogen sind. Diese müssen nach hinreichend langer Belichtung ausgewaschen und dann sorgfältig auf einander gelegt werden. Durch die gemeinschaftliche Wirkung der in den drei Schichten enthaltenen Farben sollen alle Töne des Originals wiedergegeben werden. Von Ch. Cros (4) ist

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 401; Dingl. pol. J. CXCIII, 91. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 175 aus Gewerbeblatt f. d. Grofsh. Hessen. — (3) Monit. scientif. XI, 917; Dingl. pol. J. CXCIV, 86. — (4) Monit. scientif. XI, 917; Instit. 1869, 209.

Photographie. eine mit der angegebenen fast völlig identische Methode in Vorschlag gebracht worden.

C. Tabensky (1) empfiehlt eine Lösung von 0,5 Grm. Hämatoxylin in 80 Grm. Wasser und 22 Grm. Essigsäure von 33°, der etwas Glycerin zugesetzt wird, als Entwickelungsflüssigkeit für Silberbilder. Letztere sollen durch dieselbe eben so rein und deutlich hervorgerufen werden, wie durch Pyrogallussäure.

Schöffner und Mohr (2) fabriciren sehr haltbares Albuminpapier, dessen Albuminschicht mit kohlens. Silber imprägnirt ist. Dasselbe wird in einer durch Einwirkung von Aetzkalk auf trockenes kohlens. Ammoniak erzeugten Ammoniakatmosphäre lichtempfindlich gemacht, wodurch die Belichtungszeit auf die Hälfte oder ein Drittel der gewöhnlichen abgekürzt werden soll. Die Entwickelung der Bilder findet statt nach dem Verdunsten des Ammoniaks mit Hülfe einer Lösung von 80 Grm. Schwefelcyanammonium, 20 Grm. geschmolzenem essigs. Natron, 10 Grm. Kochsalz und 25 Centigramm Chlorgold in 1000 Grm. Wasser, die Fixirung in einem Bade aus 15 Grm. unterschwefligs. Natron in 100 Grm. Wasser.

H. C. Bolton (3) versuchte Uransalze zur Herstellung von Photographieen zu benutzen. Sein Kaliumoxyfluorid $2(Ur_2O_2Fl) + 3KFl$ (4) wird nach dem Ansäuern mit Ameisensäure durch Sonnenlicht zu grünem $4UrFl + KFl$ reducirt, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Doch blieben damit erzeugte positive Bilder zu schwach und dasselbe zeigte sich, als die löslichere Natriumverbindung angewendet wurde. Citrons. Uranoxyd-Ammoniak ist zwar sowohl im trocknen Zustande wie in wässeriger Lösung so lichtempfindlich, daſs

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 386; Chem. News XX, 95; Bull. soc. chim. [2] XII, 499. — (2) Monit. scientif. XI, 407. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 206. — (4) Jahresber. f. 1866, 209.

es rasch eine tief rothbraune Färbung erlangt, jedoch verhindert die Citronsäure die Bildung unlöslicher Körper und der durch Kali aus der rothen Lösung gefällte grüne Niederschlag wird allmälig gelb. Am Geeignetsten sind mit etwas Glycerin versetzte Uransalzlösungen. Natriumoxyfluorid braucht nach Zugabe von Glycerin nur eine Minute lang dem Licht ausgesetzt zu werden, um aus neutraler Lösung violette, aus saurer Lösung grüne Niederschläge zu liefern. Offenbar tritt in allen Fällen Reduction durch organische Substanz ein, aber das Licht von brennendem Magnesiumdraht genügt nicht, diese hervorzurufen. Die auf Papier erzeugten unlöslichen Verbindungen können nach dem Auswaschen durch Behandlung mit Ferrocyankalium roth bis braun, durch nachherige Einwirkung von Eisenoxydul- oder Oxydsalzen hell- und dunkelblau und -grün, ja fast schwarz gefärbt werden. Obwohl scharfe und schöne Bilder erlangt wurden, blieben dieselben jedoch an Feinheit und Vollendung hinter den gewöhnlichen Gold- und Silberbildern zurück.

Photographie.

Marion und Blair (1) sind unabhängig von einander zu fast demselben Verfahren der Anfertigung von Kohlen- oder Pigmentbildern gekommen. Sie überziehen Papier mit einer Schicht Gelatine, welcher Tusche, Lampenschwarz, oder ein anderer Farbstoff beigemischt ist, trocknen und machen den Leim durch Eintauchen in eine Lösung von saurem chroms. Ammoniak lichtempfindlich. Nachdem die Einwirkung des Lichts erfolgt ist, übertragen Sie die Gelatineschicht auf das Papier, auf welchem das Bild entwickelt werden und bleiben soll. Beide wählen hierzu Albuminpapier, dessen Oberfläche Marion mit Alkohol von 36 bis 40°, Blair mit Holzgeist zum Coaguliren bringt, legen die Blätter nafs auf einander, pressen und entfernen dann sowohl das erste Papierblatt, wie die

(1) Monit. scientif. XI, 404.

Photographie. löslich gebliebene, vom Licht nicht veränderte Gelatine mit Hülfe von kochendem Wasser. Despagnis (1) will statt des Albuminpapiers eine durch Alaun unlöslich gemachte Leimschicht anwenden. Johnson (2) findet, dafs die Gelatine nach der Belichtung leicht an jede ebene Fläche von Glas, Papier oder Holz anklebt. Er bringt deshalb das Papier mit der Gelatineschicht nach hinreichendem Verweilen im Copirrahmen unter Wasser möglichst glatt auf eine Tafel von Opalglas, trocknet die Rückseite mit Löschpapier und bewerkstelligt dann die Loslösung des Blattes in Wasser von 40°. Andra (2) beschrieb eine gleiche Methode.

Die Vervielfältigung von Photographieen mit Hülfe der lithographischen Presse scheint nach zahlreichen mifslungenen Versuchen jetzt in das Stadium der praktischen Durchführbarkeit zu gelangen. Woodbury (3) erzeugt Reliefbilder aus mit saurem chroms. Salz getränkter Gelatine, stellt unter einer kräftigen Presse Copieen derselben in Metall her und benutzt diese zum Drucken mit beliebig gefärbter flüssiger Gelatine. Albert in München hat sich ein Verfahren patentiren lassen, über welches W. Simpson (4) Folgendes berichtet. Eine etwa $^5/_8$ Zoll dicke Glasplatte wird zunächst mit einer Mischung von 300 Th. Wasser, 150 Th. Eiweifs, 15 Th. Gelatine und 8 Th. doppelt-chroms. Kali übergossen, getrocknet und mit der bedeckten Seite auf schwarzem Tuch liegend etwa zwei Stunden dem Licht ausgesetzt. Hierdurch erzielt man ein vollkommenes Anhaften der eiweifshaltigen Schicht an die Platte. Dieselbe erhält dann einen Ueberzug von einer Lösung von 3 Th. Gelatine und 1 Th. doppelt-chroms. Kali in 18 Th. Wasser, wird getrocknet, unter ein Negativ-

(1) Monit. scientif. XI, 406. — (2) Monit. scientif. XI, 919. — (3) Monit. scientif. XI, 406; vgl. Poitevin, Jahresber. f. 1856, 197. — (4) Dingl. pol. J. CXCII, 75 aus Photogr. Archiv 1869, 105; Monit. scientif. XII, 48; Dingl. pol. J. CXCIII, 325 aus Armengaud's Génie industriel, Juli 1869, 25.

Photographie.

bild gebracht und so gestellt, dafs Lichtstrahlen in senkrechter Richtung darauf fallen. Die Durchsichtigkeit der Platte gestattet, den Gang der Operation zu verfolgen; sie ist nach hinreichender Belichtung zu waschen und kann alsdann wie ein lithographischer Stein behandelt werden. Das Waschen hat nur den Zweck, das Chromsalz zu entfernen und die Gelatine zu befeuchten; überfährt man letztere mittelst einer Rolle mit fetter Farbe, so haftet diese an denjenigen Stellen, auf welche das Licht gewirkt und dadurch der Gelatine die Fähigkeit benommen hat, Wasser zu absorbiren, während die Halbtöne je nach dem Grade ihrer Feuchtigkeit mehr oder weniger, die Lichter aber gar keine Schwärze annehmen. Albert versichert, 500 bis 1000 Abzüge von einer Platte drucken zu können. Obernetter (1) überzieht eine Spiegelplatte mit einer Lösung von Gelatine, Albumin, Zucker und Bichromat, trocknet und belichtet unter einem Negativ. Dann stäubt Er die Platte mit Zinkpulver ein und erhitzt sie auf ungefähr 150°, oder belichtet sie so lange, bis die Gelatineschicht ganz unlöslich geworden ist. Diese wird durch Aetzung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure an den zinkhaltigen Stellen reducirt und dadurch für Wasser mehr oder weniger empfänglich gemacht, während die zinkfreien Partieen für das Anhaften von Druckerschwärze geeignet bleiben. Das Drucken geschieht auf die beim Steindruck übliche Weise.

P. Lothian (2) stellt photographische Abdrücke auf Malerleinwand, welche durch Abwaschen mit Weingeist oder kohlens. Natron von ihrer Fettigkeit befreit worden ist, dadurch her, dafs Er dieselbe zunächst mit einer Lösung von 1,3 Grm. Citronsäure in 31 Grm. (1 Th. in 24 Th.) Wasser benetzt, dann mit einer Mischung von

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 85 aus Photogr. Archiv 1869, 265. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 512 aus Photogr. Archiv 1869, 188.

Photographie. 0,65 Grm. Chlorcalcium, 31 Grm. Weingeist, 31 Grm. Wasser und 0,13 bis 0,26 Grm. Gelatine überzieht, trocknet, 4 bis 5 Minuten lang in zehnprocentige wässerige Silberlösung eintaucht und unter das Negativbild bringt. Nach dem Copiren wird mit unterschwefligs. Natron fixirt.

Winter (1) frischt alte Photographieen, deren Firnifs im Laufe der Zeit gelb und matt geworden ist, durch Auflösen desselben in Alkohol von 36° und Ueberziehen der gereinigten Blätter mit neuem Firnifs auf.

Spiller (2) beobachtete, dafs Caoutchouc, der in Benzol aufgeweicht häufig zum Aufziehen der Photographieen auf Cartonpapier benutzt wird, sich im Verlauf von zehn Jahren durch Oxydation in eine pulverige, wenig adhärente Masse verwandelte. Er räth daher, statt desselben andere Klebmittel zu gebrauchen.

(1) Monit. scientif. XI, 408. — (2) Monit. scientif. XI, 921.

Mineralogie.

Adam (1) publicirt ein wesentlich auf chemischer Grundlage ruhendes Mineralsystem, das in 42 Klassen die Mineralien nach ihrem vorwaltenden nicht-metallischen Bestandtheile ordnet, so daſs beispielsweise die *Sulfenides* auſser Schwefel die Sulfuride und Sulfate enthalten. Doch sind die Oxyde nicht zu einer selbstständigen Klasse vereint, so daſs natürliche Gruppen, wie die Magneteisenspinellgruppe, zerrissen werden.

Allgemeines. Systematik.

H. Fischer (2) untersuchte eine Reihe Mineralien *mikroscopisch* behufs des Nachweises, daſs homogen erscheinende Mineralien sich unter dem Mikroscope in Aggregate verschiedener Substanzen auflösen. Namentlich macht Derselbe darauf aufmerksam, daſs der Magnetismus mancher Mineralien nicht diesen an sich, sondern dem ihnen ständig beigemengten Magneteisen zuzuschreiben ist.

Mikroscopie.

Beiträge zur Mineralogie *Tyrols* liefert A. Pichler (3), *Salzburgs* V. von Zepharovich (4), *Oesterreichs* und *Ungarns* F. von Vivenot (5).

Mineralogische Topographie.

(1) Ann. Min. [6] XV, 405; Chem. News XX, 238; Jahrb. Min. 1870, 357. — (2) Kritische mikroscopisch-mineralogische Studien. Freiburg; Jahrb. Min. 1869, 344. — (3) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 207. — (4) A. a. O. 231. — (5) A. a. O. 595.

Löslichkeit.

Im Anschlufs an frühere Arbeiten (1) untersuchte A. Terreil (2) die *Löslichkeit vieler Mineralien in Schwefelnatrium,* wobei meist bekannte Reactionen resultirten, während einige Angaben sich im Widerspruch mit älteren befinden.

Einschlüsse.

H. C. Sorby und P. J. Butler (3) haben eine grofse Menge Sapphire, Rubine, Spinelle, Aquamarine, Smaragde und Diamanten auf ihre *Einschlüsse* untersucht. Im *Sapphir* treten Hohlräume bis 3^{mm} Gröfse auf, theilweise mit einer bei Wärmezufuhr stark expandirenden Flüssigkeit gefüllt. Daneben sehr dünne dreieckige Kryställchen, oft parallel zu den Rhomboëderflächen des Sapphirs angeordnet. *Rubin* enthält in seinen Poren meist eine Flüssigkeit, die Wasser oder Salzlösung zu sein scheint, nur selten eine stark expandirende. Tritt die letztere in sehr kleinen Poren mit einer Blase auf, so zeigt diese sehr schön die freiwillige Eigenbewegung. Aufserdem treten vier Arten Mineralien auf, theils in runden farblosen und orangefarbigen Partieen, theils in octaëdrischen Krystallen, die, mitunter mit ihren Flächen parallel zu den Rubinflächen angeordnet, Spinell sein dürften. Im *Spinell* ist eine feste oder steifflüssige Substanz eingeschlossen, in welcher neben einer farblosen Flüssigkeit hexaëdrische, prismatische und tafelartige, durchsichtige, so wie schwarze undurchsichtige Krystalle liegen. *Aquamarin* zeigt viele mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten gefüllte Poren. Die Flüssigkeit, welche im *Smaragd* die Hohlräume erfüllt, expandirt nur wenig. In ihr liegen cubische Krystalle, welche beim Erhitzen verschwinden, um beim Erkalten wieder heraus zu krystallisiren. Sicherlich liegt hier eine übersättigte Salzlösung vor, vielleicht von NaCl. Im *Diamant* die von Göppert beobachteten Einschlüsse zu beobachten gelang

(1) Jahresber. f. 1868, 872. — (2) Compt. rend. LXIX, 1360. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 291.

Einschlüsse.

Ihnen nicht, dagegen liefsen sich die schon von Brewster beobachteten und für sehr kleine Poren gehaltenen schwarzen Flecken, die sich im polarisirten Licht mit einem schwarzen Kreuz umgeben, als Krystalle erkennen, welche, in Wirklichkeit durchsichtig und weifs, wegen des weit geringeren Brechungsvermögens gegenüber Diamant schwarz erscheinen. Die Entstehung des schwarzen Kreuzes wird durch Pressungen erklärt, welche die Diamantsubstanz, durch den eingeschlossenen Krystall an gleichmäfsiger Contraction verhindert, erlitten hat, mit denen auch die an ihm und den übrigen untersuchten Mineralien beobachteten Sprünge im Zusammenhange stehen. Eingehendst untersuchten Sie die Expansion, welche die Flüssigkeiten im Sapphir beim Erwärmen erleiden und bestimmten sie für ein Temperaturintervall von 0 bis 30° einmal zu 52 pC., das anderemal zu 50 pC. des Volumens. Der zweite Fall gab für 31° sogar 74 und für 32° 117 pC. Volumvergröfserung. Die zwei ersten Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Expansion der flüssigen Kohlensäure für den gleichen Temperaturintervall (nach Thilorier 45 pC.), für welchen Körper Sie die Flüssigkeit erklären und dadurch die schon 1838 von Simmler ausgesprochene Vermuthung bestätigen. Durch das sonstige Verhalten der Einschlüsse im Vergleiche zu den Resultaten einschlägiger Experimente Cagniard-Latour's kommen Sie zu dem Resultate, dafs Rubin, Sapphir, Spinell und Smaragd sich bei einer mäfsig hohen Temperatur und unter so hohem Drucke, dafs Wasser in flüssiger Form verblieb, gebildet haben. Aus der ganz eigenthümlichen Structur des Diamanten wagen Sie keine bestimmten Schlüsse auf seine Entstehung zu ziehen.

Zu gleichem Resultate hinsichtlich des verhältnifsmäfsig häufigen Auftretens der flüssigen *Kohlensäure in Hohlräumen* sind Vogelsang und Geifsler (1) gekommen

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 56; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 488; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 251.

Einschlüsse. durch Untersuchung der Einschlüsse auf ihre Expansion und auf ihre chemische Natur durch Spectralanalyse. Die Wärme führten sie auf galvanischem Wege durch glühende Platindrähte zu; die sich beim Decrepitiren entwickelten Gase wurden in einer luftleeren Röhre aufgesammelt und unter Mitwirkung eines galvanischen Stromes untersucht. Ein *Bergkrystall*, vermuthlich aus Madagaskar, und *Topas* enthielten eine sehr expansible Füssigkeit, die sich bei einer Temperaturzunahme von 22 bis 32° um 50 pC. ihres Volumens ausdehnte und das Spectrum der reinen Kohlensäure gab. Einmal gelang es auch eine Trübung der Kalkmilch herbeizuführen. Im Gegensatze enthielten der *Bergkrystall* aus dem Maderanerthal, der von Poretta bei Bologna, der *Amethyst* von Schemnitz und der *Quarz* aus dem Granit von Johanngeorgenstadt Wasser und Kohlensäure neben einander, vermuthlich die Säure theils gasförmig, theils in Wasser aufgelöst und in den verschiedenen Mineralien in verschiedenem Grade der Condensation. Herrscht Wasser vor, so dehnt sich die Flüssigkeit selbst bei einer Temperaturerhöhung bis 110° nicht aus, die Gaslibelle behält ihr ursprüngliches Volumen, $^1/_8$ bis $^1/_9$ des gesammten. Am Topas weisen Sie nach, dafs wenigstens oft die Erscheinung, welche Brewster zur Annahme *zweier* Flüssigkeiten in einem Hohlraume führte, vielmehr auf einer Störung der Dichtigkeitsverhältnisse der festen Substanz, die das Bild einer die wirkliche Flüssigkeit concentrisch einschliefsenden Zone wachrufen, beruht, ohne die Möglichkeit des Vorhandenseins zweier Flüssigkeiten in anderen Fällen läugnen zu wollen. Als eine die flüssige Kohlensäure characterisirende Eigenschaft fanden Sie, dafs dieselbe die kleinsten Capillarräume der Höhlungen nicht erfüllt, die Wandung nicht benetzt, sondern sich stets in sphäroidaler Form nach Aufsen abgrenzt. Die Gaslibelle bildete überall denselben Bruchtheil, $^1/_8$ des Raumes und verschwand bei allen Beobachtungen zu gleicher Zeit, bei 32°, Beweis, dafs die flüssige Kohlensäure

Einschlüsse. in allen diesen Mineralien unter gleichen Druckverhältnissen stand. Haben eben dieselben im Momente der Bildung stattgefunden, so ist diese bei circa 75 Atmosphären erfolgt. Vogelsang (1) fügt diesen Untersuchungen in einem besonderen Anhang allgemeine Betrachtungen über die bei Beobachtung und Deutung des Beobachteten nöthigen Vorsichtsmafsregeln an und zieht noch mehrere Gesteine bildende Mineralien herbei. Die cubischen oder rhomboëdrischen Krystalle in den Hohlräumen des Quarzes von Johanngeorgenstadt hält Er für Quarz, jedenfalls für kein Alkalichlorid, da die entsprechende Linie spectralanalytisch nicht nachweisbar war. Flüssige Kohlensäure fand Er im Quarz des Granitgneifses vom St.-Gotthardt, dem aus irländischem Granit, aus dem grauen Gneifs von Freiberg, im Labrador, in der Lava vom Mosenberg in der Eifel, im Olivin des Basalts von Geising bei Altenberg (Sachsen), von Marburg (Hessen), im Feldspath des Basalts bei Heiligenkreuz (Ungarn). Das für flüssige Kohlensäure characteristische Verschwinden der Gaslibelle bei erhöhter Temperatur verwandelt sich ins Gegentheil: Vergröfsern derselben auf Kosten der Flüssigkeit, wenn von vornherein nur wenig Flüssigkeit vorhanden war, die dann bei Wärmezufuhr verdampft. Gaslibellen ohne Volumenveränderungen lieferten die Leucite von Capo di Bove und Rieden.

Zahlreiche Beobachtungen über Mineraleinschlüsse in Leucit, Hornblende u. s. w. veröffentlichte Zirkel in Seinen später zu erwähnenden Untersuchungen über leucitführende Gesteine des Erzgebirges.

Metalloïde. Schwefel. Eine kritische Darstellung der bisherigen Arbeiten über die Krystallographie des Schwefels giebt Brezina (2).

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 257. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 589.

Schwefel. V. von Zepharovich (1) untersucht das Vorkommen von Swoszowice auf seine paragenetischen und krystallographischen Eigenschaften. Neu ist die Form $^1/_3$P. Die Winkel stimmen nahe mit den von Schrauf gemessenen, doch finden sich Unterschiede gegen den Schwefel anderer Fundorte, der durch Sublimation gebildet ist, und den künstlich dargestellten.

Diamant. Ueber *Diamant*krystalle, besonders gefärbte, berichtet C. Zerrenner (2).

Göppert (3) beschreibt Einschlüsse, die Er für Algen hält und demgemäfs benennt. Diese im Zusammenhange mit Dendriten und schwarzen Punkten, welche fein zertheilter Kohlenstoff zu sein scheint, sowie Drusenräume sprechen nach Ihm für eine wässerige Bildung des Diamanten und zwar zuerst in amorphem Zustande, aus dem er allmälig herauskrystallisirte.

Graphit. Ueber *Graphit* in Meteoriten siehe Meteoriten.

Metalle. Gold. Scharf ausgebildete *Gold*krystalle von Orenburg (aus den Bakakin'schen Seifenwerken) beschreibt C. Zerrenner (4).

D. Forbes (5) veröffentlicht im Anschlufs an frühere Arbeiten (6) folgende Analysen englischer *Golde* :

		Au	Ag	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
A		90,12	9,05	0,83	100,00	16,52
B		91,01	8,85	0,14	100,00	14,34 bis 15,07
C	a	81,11	18,45	0,44	100,00	15,799.
	b	81,27	18,47	0,26	100,00	

A. St. Austell Moor, Cornwall, mit Seifenzinn aus dem

(1) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 225. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 10; Jahrb. Min. 1870, 230. — (3) Abhandlungen der Schlesisch. Ges. für vaterländische Cultur. Abtheilung für Naturw. u. Med. 1868—1869, 61; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 252. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 104; Jahrb. Min. 1870, 230. — (5) Phil. Mag. [4] XXXVII, 321; Jahrb. Min. 1870, 107. — (6) Jahresber. f. 1867, 972.

Alluvium. Gefunden wurden Stücke bis zum Gewicht von 67 Grm. Gold.

B. Wicklow, Irland; Waschgold mit Zinnstein, Brauneisenstein, Pyrit, Titaneisen, Wolfram, Wad, Kupferkies, Bleiglanz, Molybdänglanz, Granat, Chlorit, Feldspath und Glimmer (nach Andern auch Topas, Sapphir, Zirkon und Platin). Mitunter Stücke bis zu 684 Grm. Das auffallend niedrige spec. Gewicht findet seine Erklärung in der Porosität der Proben.

C. a und b. Kildonanthal, Sutherlandshire, Schottland, mit Quarz, Almandin, Glimmer, Eisenglanz, Titaneisen, Magneteisen (besonders analysirt, siehe daselbst) und Eisenkies. Trotz des bedeutenden Ag - Gehalts durch seine rein goldgelbe Färbung ausgezeichnet.

Die primäre Lagerstätte aller dieser Au - Vorkommen sind Granite und die in ihnen enthaltenen Kupferkiese, Bleiglanze und Silberfahlerze, in denen der Goldgehalt an verschiedenen Stellen (z. B. St. Teath, Cornwall) nachgewiesen ist. Auch die Erze von Poltimore Mines, Devonshire, in denen 30 bis 60 Grm. Au per Tonne enthalten sind, hält der Verfasser für Oxydationsproducte aus Schwefelmetallen, besonders Eisen.

Eine eingehende Schilderung der *Gold*districte in Victoria liefert R. Brough Smith (1). Im Gegensatz zu der Behauptung Murchisons, daſs die Quarzgänge mit der Tiefe ärmer würden, kommt Er zu dem Satze, daſs dieselben sich anreichern, so wie sie mit der Tiefe mächtiger werden. Er giebt einen Katalog besonders groſser Klumpen, so den „Welcome Stranger Nugget“ (gefunden 2. Februar 1869), 21 Zoll lang, 10 Zoll dick, mit nur wenig Quarz, im Werthe von 9534 L. St. und den „Welcome Nugget“ (gefunden am 15. Juni 1858 (20 zu 12 zu 7 Zoll

(1) Aus The Gold Fields and Mineral Districts of Victoria in Sill. Am. J. [2] XLIX, 263.

Gold. grofs), im Werthe von 9325 L. St. Ein Drittel des Goldes wird aus Quarzadern, $^2/_3$ aus dem Alluvium gewonnen, während in Californien höchstens $^1/_4$ dem Quarz entstammt.

F. von Richthofen (1) stellt Untersuchungen über das Alter der goldführenden Gänge Californiens an.

Nachrichten über das Vorkommen in Californien giebt J. A. Phillips (2), über das von Rhinebeck, Dutchess county, New-York J. G. Pohlé und J. Torrey (3). Die Goldfelder von Sutherland (Schottland) schildern Jaass und Murchison (4), von Venezuela Le Neve Foster und A. Tate (5), die südafrikanischen Sutherland (6) und das von Mount-Tarrangower, NW. von Melbourne G. H. F. Ulrich (7).

Silber. Ein sogenannter *Silber*sand in Drusenräumen des Jacobsglücker Ganges zu Andreasberg enthält nach A. von Groddeck (8) neben einem unbestimmbaren gelben amorphen Minerale *Silber* meist in zwillingsartigen Aggregationen, Hornsilber, Kalkspath in kleinen Krystallen und Spaltungsstücken und Quarz.

Amalgam. E. Dumas (9) fand in einem silberhaltigen Quecksilber in der Münze von Bordeaux schön krystallisirtes *Amalgam* der Zusammensetzung A. Der Formel $AgHg_3$ entsprechen die Werthe unter B:

	Ag	Hg	Summe
A gefunden	27,4	72,6	100,0
B berechnet	26,5	73,5	100,0.

Kupfer. Das Vorkommen des gediegenen *Kupfers* auf Keweenaw Point am Obernsee Nordamerikas ist nach H. Credner (10) ein vierfaches. Einmal tritt dasselbe als vollständige oder

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 723. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 134. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 139. — (4) Quarterly Journ. of the Geolog. Soc. of London XXV, 314 u. 336. — (5) A. a. O. 343. — (6) A. a. O. 169. — (7) A. a. O. 326. — (8) Jahrb. Min. 1869, 445. — (9) Compt. rend. LXIX, 759; Chem. Centr. 1870, 334; Chem. News XX, 188. — (10) Jahrb. Min. 1869, 1.

theilweise Ausfüllung der Mandeln im gebetteten Melaphyr- Kupfer. Mandelstein, sodann als accessorischer Bestandtheil des in unregelmäfsigen Betten zwischen dem Melaphyr liegenden Epidotfelses, ferner als Cement oder accessorischer Bestandtheil des körnigen Cementes einer zwischen den Melaphyren auftretenden Felsitporphyrbreccie, endlich als Ausfüllung von Gangspalten, welche den Melaphyr durchsetzen, auf. Als *Mandelausfüllung* kommt das Kupfer neben Kalkspath oder allein in Körnern (sog. Schrotkupfer) oder in cylindrischen langgezogenen Massen, gleichgestaltete Mandeln erfüllend (die sogenannten Kupfernägel) vor.

Im *Epidotfelsen* findet sich das Kupfer gewöhnlich in Schüppchen und Körnern, bisweilen aber auch in gröfseren Partieen, oft mit Silber vergesellschaftet, das letztere aber auch mitunter allein. Dafs das Kupfer jünger als die *Porphyrbreccie* ist, beweist sein Auftreten im Cement, sein Fehlen in den Bruchstücken der Breccie. Die *Gang*massen enthalten Kalkspath, Quarz, Laumontit, Prehnit, Epidot, Chlorit, Flufsspath und Silber. Das Kupfer tritt bald nur in Schüppchen, bald in Massen von mehreren tausend Centnern auf. In Drusen sind mitunter flächenreiche Krystalle entwickelt (∞O∞.∞On.O und mOn).

Ueber die gröfste bisher bekannte *Kupfermasse* von einem solchen Gange berichtet Ch. T. Jackson (1). Sie ist in der Grube Phönix Juni 1869 entdeckt worden, mifst 19,5^m Länge, 9,5^m Höhe und 1,2^m Dicke und ist auf 2 Mill. Frs. geschätzt.

C. Zerrenner (2) beschreibt *Blei* als Ausfüllung der Blei. Hohlräume und in Schnüren im Melaphyr von Stützerbach, Thüringen. Die Art des Vorkommens schliefst nach Ihm jeden Gedanken an Infiltration aus.

Auf die Ausdeutung der Analysen verschiedener *Tellur-* Telluride.

(1) Compt. rend. LXIX, 1082; Chem. News XX, 273. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 105; Jahrb. Min. 1870, 230.

mineralien, die Genth (1) vorgenommen hat, antwortet A. Kenngott (2).

Tellurwismuthsilber.

Ein neues Tellurwismuthsilber aus Mexico (Sierra de Tapalpa im Staate Jalisco) analysirte C. Rammelsberg (3) und fand :

	S	Ag	Cu	Bi	Te
1. Probe	3,82	23,35	Spur	48,50	24,10
2. „		20,78			
3. „		20,43		48,24	
4. „	2,38	21,48	0,34.		

Das Aussehen des Minerals widerspricht der Annahme eines Gemenges, etwa aus Silberglanz und Tellurwismuth oder aus gediegenem Silber und Schwefeltellurwismuth. Das Erz stellt ein graues, mitunter bunt angelaufenes Aggregat dar, mit dem Messer schneidbar, leicht schmelzbar unter Abgabe eines weifsen Sublimats, die Kohle unter Zurücklassung eines Silberkornes weifs beschlagend. Spec. Gewicht = 7,803.

Arsenide.

Ein Mineral in kugeligen Massen oder stumpfen Rhomboëdern mit 0R, von Beber, Kurhessen, hält A. Kenngott (4) für Arsen-Kobalt, also eine Modification des Speiskobalts.

Antimonhaltiger Kupfernickel.

F. Sandberger (5) wies auf dem Wenzelgange bei Wolfach (Schwarzwald) einen *antimonhaltigen Kupfernickel* nach, der nach der Analyse von Th. Petersen (6) wie folgt zusammengesetzt war :

S	As	Sb	Ni	Fe	Co	Summe
1,77	30,06	28,22	39,81	0,96	Spur	100,82,

welche Werthe bei Annahme des S als NiS_2 der Formel Ni(As, Sb) und zwar annähernd 2 NiAs, NiSb entsprechen. Das Mineral tritt in kleinen derben Partieen oder in warzigen Knollen, von Wolfachit überzogen, in Kalkspath auf. Es

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1000. — (2) Jahrb. Min. 1869, 724. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 81. — (4) Jahrb. Min. 1869, 754 aus Vierteljahrsschr. der Zürcher naturf. Ges. — (5) Jahrb. Min. 1869, 313. — (6) Aufser a. a. O. Pogg. Ann. CXXXVII, 396.

ist dunkel kupferroth gefärbt, Härte 5,5. Leicht schmelzend unter Abgabe von As- und Sb-Dampf, in NO_5 apfelgrün unter Abscheidung eines weifsen Pulvers löslich. Bei der Verwitterung bildet sich ein schwarzer Anflug und apfelgrüne Nickelblüthe.

Antimonide. Antimonsilber.

Das bereits von Selb als feinkörniges und als grofsblätteriges unterschiedene *Antimonsilber* ist nach Untersuchungen Sandberger's (1) in der That specifisch verschieden. Das *feinkörnige* [Petersen (2) führt dafür den Namen *Stibiohexargentit* ein] bildet gewöhnlich knollige Massen, aus kokkolithartigen Körnern zusammengesetzt, seltener rhombische Krystalle von pyramidalem Typus, an denen P., 0P, 2P̆∞, ∞P, ∞P̆∞ beobachtet und die Polkante der P zu 132° 45′ annähernd gemessen wurden. Auch fortgesetzte Zwillingsbildungen treten auf. Die Spaltbarkeit ist basisch. Aeltere Analysen haben die Formel Ag_6Sb ergeben. Das *grofsblätterige* (Petersen's *Stibiotriargentit*) zeigt im Gegensatz zur vorigen Species P nur untergeordnet, vorwaltend ∞P, ∞P̆∞ neben 0P und 2P̆∞, oft mit fortgesetzter Zwillingsbildung. Härte = 3,5, spec. Gew. = 9,611. Petersen bestimmte den Gehalt an Ag in drei Analysen zu 70,17; 72,55; 73,13, im Mittel 71,52, das Sb einmal zu 27,20 pC. Die Formel Ag_3Sb verlangt 72,92 Ag und 27,08 Sb. Manche Stücke zeigen eine sehr locker schalige Zusammensetzung, so dafs die einzelnen Schalen durch leere Zwischenräume von einander getrennt sind. Nach aufsen werden diese Schalen immer silberreicher und sind zuweilen von gediegenem Silber umhüllt. Eine Schale von 9,96 spec. Gewicht enthielt aufser Spuren von Fe, S, As und Zn nach Petersen's Analyse 76,65 pC. Ag und 23,06 Sb, der Formel Ag_4Sb annähernd entsprechend. Nur die Verbindungen Ag_6Sb

(1) Jahrb. Min. 1869, 305. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 380; Chem. News XX, 106.

und Ag_3Sb sind als selbstständige Species zu betrachten, die übrigen als Gemenge, wie solche auch schon früher durch C. Rammelsberg von Andreasberg analysirt wurden, welche annähernd den Formeln $Ag_{10}Sb_2$ und Ag_7Sb_2 entsparchen.

Sulfuride. Ullmannit.

v. Zepharovich (1) beschreibt *Ullmannit*, in Baryt eingewachsen, aus der Lölling, Kärnthen. Nach Ihm ist derselbe geneigtflächig-hemiëdrisch und läfst $\pm \frac{O}{2}$, ∞O, $\pm \frac{2O2}{2}$, $\frac{2O}{2}$ und $\frac{8O}{2}$ erkennen. Spec. Gew. 6,54 bis 6,74. Die Analyse, von W. Gintl ausgeführt, ergab die Werthe A. Unter Voraussetzung der Beimengung von metallischem Bi und PbS corrigirt sie sich in B. Der Formel $NiS_2 + Ni\left\{\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\right.$ entsprechen unter Annahme einer Vertretung von $^1/_{10}$ Sb durch As die Werthe C :

	S	Sb	As	N	Bi Pb	Summe
A (gef.)	15,22	50,53	3,10	27,38	3,89	100,12
B (corr.)	15,73	52,56	3,23	28,48	—	100,00
C (ber.)	15,36	52,71	3,60	28,32	—	99,99

Geierit.

Zum *Geierit* stellt F. Sandberger (2) ein von Selb als Weifserz beschriebenes Mineral, das bei Wolfach (Schwarzwald) in Kalkspath oder auf Antimonsilber in Krystallen der rhombischen Combination $\infty P . m\bar{P}\infty$ vorkommt. Es ist silberweifs, sublimirt Arsen und Schwefelarsen, entwickelt auf der Kohle arsenige und schwefelige Säure und Antimondampf. Härte = 5,5. Spec. Gewicht 6,550. Die von Th. Petersen (3) ausgeführte Analyse führt ungefähr zur Formel $FeS_2 + 5(Fe, Co)(As, Sb)$:

S	As	Sb	Fe	Co	Summe
5,18	62,29	4,37	24,83	4,40	100,57.

Aufserdem Mn, Zn, Ni und Pb in Spuren.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 809. — (2) Jahrb. Min. 1869, 315. — (3) Aufser a. a. O. Pogg. Ann. CXXXVII, 391.

Wolfachit nennt F. Sandberger (1) ein bisher für Speiskobalt gehaltenes Mineral, das vielmehr eine rhombische Modification des Korynits nach der Formel $x NiS_2 + y Ni(As, Sb)$ darstellt. Es ist silber- bis zinnweifs, im Strich schwarz, metallglänzend, spröde, hat eine Härte = 4,5. Geglüht entwickelt es Arsen, Schwefelarsen und Antimonoxyd, in NO_5 löst es sich unter Abscheidung von Schwefel und einem weifsen Pulver. Spec. Gew. = 6,372. Die kleinen Krystalle zeigen die Combination $\infty P . m\breve{P}\infty$ von dem Typus des Arsenkieses, wie es scheint auch diesem sehr nahe Winkel. Sie finden sich auf dem antimonhaltigen Kupfernickel von Wolfach (Schwarzwald). Die zu der von Th. Petersen (2) angestellten Analyse (A) verwandten Stücke enthielten noch kleine Mengen von Bleiglanz und Antimonsilber, weshalb unter B das Pb als PbS und das Ag als Ag_3Sb in Abzug gebracht ist. Aufserdem wurden Co, Cu und Zn in Spuren nachgewiesen. Am Nächsten kommen die Werthe der unter C berechneten Formel $9(Ni, Fe)S_2 + 10 NiAs + 2 NiSb$:

Wolfachit.

	S	As	Sb	Pb	Ag	Fe	Ni	Summe
A (gef.)	14,43	38,46	13,17	1,32	0,12	3,71	29,53	100,74
B (corr.)	14,36	38,83	13,26	—	—	3,74	29,81	100,00
C (ber.)	15,14	39,44	12,84	—	—	—	32,58	100,00.

Eine eingehende krystallographische Monographie des *Eisenkieses* liefert J. Strüver (3). Er untersuchte 5603 Exemplare und wies im Ganzen neben O, $\infty O \infty$ und ∞O. sieben mOm, drei mO, vierundzwanzig $\frac{\infty On}{2}$ und siebenzehn $\frac{mOn}{2}$ nach, darunter viele neue.

Eisenkies.

Das als selbstständige Form seltene Rhombendodekaëder beschreibt C. Zerrenner (4) von Schneeberg,

(1) Jahrb. Min. 1869, 313. — (2) Aufser a. a. O. Pogg. Ann. CXXXVII, 397; Chem. News XX, 106. — (3) Studi sulla mineralogia Italiana, Pirite del Piemonte e dell' Elba. Torino; Jahrb. Min. 1870, 96. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 114; Jahrb. Min. 1870, 230.

sehr grofse Hexaëder vom Ural. Zwei neue Ikositetraëder und ein Dyakisdodekaëder wies v. Zepharovich (1) an Krystallen aus der Lölling, Kärnthen, nach. Doch bezeichnet Er selbst Seine Messungen nur als approximative. Ueber Zwillinge von Bösingsfelde, Lippe, berichtet Hessel (2).

Kupferkies. Gemenge von *Kupferkies* und *Kupferglanz* von Svárov, Böhmen, analysirte E. Bořicky (3). Da der Kupferglanz an dieser Localität in Pseudomorphosen nach Kupferkies vorkommt, so ist wohl auch der derbe aus dem letzteren durch Verlust an Fe_2S_3 entstanden :

Fe	Cu	S *)
9,896	65,453	24,651.

*) Aus der Differenz.

Kupferindig. C. Zerrenner (4) beschreibt Kupferindig von Luzon.

Zinkblende. A. Sadebeck (5) liefert eine krystallographische Monographie der *Blende*, in der Er für die positiven und negativen Formen eine einheitliche Unterscheidung für alle Formen durchführt, nicht nur bei gleichzeitiger Entwickelung an einem vorliegenden Krystall. Gewöhnlich zeichnet sich $+\frac{O}{2}$ durch stärkeren Glanz aus; das untrüglichste Kennzeichen ist aber das Auftreten eines Pyramidentetraëder, da diese nur positiv gestellt vorkommen.

Schalenblende, als secundäre Bildung auf verwesendem Grubenholz, erwähnt G. vom Rath (6).

Zinnober. Für *Zinnober* giebt E. Bořicky (7) neue böhmische Fundorte an.

Magnetkies. Zur Begründung Seiner Ansicht, dafs in den *Magnetkiesen* der Hornblendeschiefer die Quelle der Kobalt- und

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 814. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 536. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 609. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 114; Jahrb. Min. 1870, 230. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 620; Jahrb. Min. 1870, 224. — (6) Pogg. Ann. CXXXVI, 438. — (7) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 611.

Nickelmineralien der Schwarzwälder Gänge liegt, liefs Sandberger (1) den Kies aus einem dioritischen Gestein zwischen Hausach und Wolfach durch Th. Petersen (2) untersuchen. Derselbe fand als Mittel zweier Analysen neben Spuren von Bi und Ag die Werthe A. Der Letztere (3) analysirte auch einen Magnetkies aus dem körnigen Kalk von Auerbach, Bergstrafse, von 4,583 spec. Gew. bei 15°. Er spricht Sich bei dieser Gelegenheit für Annahme der Formel FeS aus :

	S	As	Pb	Cu	Fe	Ni u. Co	Mn	Ti	Summe
A	39,93	0,15	0,10	0,36	58,31	0,63	Spur	Spur	99,48
B	39,90	—	—	—	59,39	0,06	Spur	0,17	99,52.

Laurit. F. Wöhler (4) entdeckte den zuerst im Platinerz von Borneo (5) aufgefundenen *Laurit* auch in dem goldführenden Platinerze von Oregon.

Kupferwismuthglanz. Th. Petersen (6) wies *Kupferwismuthglanz* in Christophsau bei Freudenstadt, Schwarzwald, nach. Derselbe ist in sehr kleinen Krystallen mit wenig Kupferkies, auf welchen Petersen den Eisengehalt Seiner Analysen bezieht, in Quarz eingewachsen. A ist die directe, B die corrigirte Analyse, C die berechneten Werthe der Formel Cu_2S, BiS_3. Aufserdem ergaben sich noch Spuren von Sb und As :

	S	Bi	Cu	Fe	Summe
A (gef.)	19,06	59,09	20,32	0,40	98,87
B (corr.)	19,06	60,56	20,38	—	100,00
C (ber.)	18,92	61,99	19,09	—	100,00.

Plagionit. *Plagionit* entdeckte F. Sandberger (7) in linsen-

(1) Jahrb. Min. 1869, 207. — (2) Aufser a. a. O. auch daselbst 863; Pogg. Ann. CXXXVI, 506; Chem. News XIX, 287. — (3) Aus dem neunten Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde in J. pr. Chem. CVI, 141; Jahrb. Min. 1869, 368. — (4) Aus den Nachrichten von d. Ges. d. Wissensch. in Göttingen 1869, 16 in Ann. Chem. Pharm. CLI, 374; Sill. Am. J. [2] XLVIII, 441; Chem. News XX, 177; Jahrb. Min. 1869, 863. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1866, 913. — (6) Jahrb. Min. 1869, 847. — (7) Jahrb. Min. 1869, 312.

grofsen Krystallen der Combination + P . 0 P . mit dem Kantenwinkel P = c. 134°27′ auf dem Wenzelgange bei Wolfach (Schwarzwald).

Skleroklas. Derselbe (1) beschreibt *Skleroklas* von Hall in Tyrol.

Boulangerit. G. vom Rath (2) analysirte den *Boulangerit*, früher für Bournonit gehalten, von alten Halden der Grube Silbersand bei Mayen (Rheinlande), wo derselbe als Umhüllung von bis zollgrofsen Körnern von Blende, Bleiglanz, Eisenspath und Quarz vorkommt. Härte = 3, spec. Gew. = 5,935. A und B sind die Analysen, C die Werthe der Boulangeritformel :

	S	Sb	Pb	Summe
A (gef.)	18,62	22,93	55,82	97,37
B „	18,51	25,65	56,14	100,30
C (ber.)	18,21	22,83	58,96	100,00.

Rothgültig. R. Senfter (3) analysirte *Rothgültig* vom Wenzelgang bei Wolfach (Schwarzwald), spec. Gew. = 5,90 (A), Th. Petersen (4) solches von Andreasberg (B) :

	S	Sb	As	Ag	Summe
A	18,28	24,81	—	57,01	100,10
B	17,70	22,35	1,01	58,03	99,09.

Fahlerz. F. Sandberger (5) beobachtete die Ausscheidung von Kupferkies und Kupferglanz aus dem *Fahlerze* von Wolfach und beweist durch Rechnung, wie dasselbe aufser diesen beiden Mineralien noch Zinkblende, Sprödglaserz und Antimonglanz liefert, lauter Substanzen, die sich bei Wolfach unter Verhältnissen finden, welche ihre Entstehung aus dem Fahlerze wahrscheinlich machen. Die Verwitterung desselben Fahlerzes liefert aufser einer nicht näher untersuchten braunrothen Masse Antimonblüthe, durch Stiblith gelb gefärbt.

(1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 21; Jahrb. Min. 1869, 369. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 430; Jahrb. Min. 1869, 746. — (3) Jahrb. Min. 1869, 310; J. pr. Chem. CVI, 143. — (4) J. pr. Chem. CVI, 143; Jahrb. Min. 1869, 480. — (5) Jahrb. Min. 1869, 301.

Polyargyrit. *Polyargyrit* oder *Weichglaserz* nennt Th. Petersen (1) ein von F. Sandberger (2) in Wolfach (Schwarzwald) aufgefundenes Sulfosalz, das noch basischer als Polybasit ist, da es nach der Formel 12 AgS, SbS_3 zusammengesetzt ist. Die regulären Krystalle zeigen die Combination ∞O∞. mOm.O, sind aber gewöhnlich verzerrt und nach ∞O∞ spaltbar. Eisenschwarz metallglänzenz, *geschmeidig*. Härte = 2,5, spec. Gewicht = 6,933 bis 7,014 bei 18°,2. Leicht schmelzbar, in NO_5 unter Abscheidung von S und einem weifsen Pulver löslich. Die Untersuchung gab aufser Spuren von As und Pb als Mittel aus drei Analysen die Werthe A, die unter B entsprechen der Formel :

	S	Sb	Ag	Zn	Fe	Summe
A (gef.)	14,78	6,98	76,70	0,30	0,36	99,12
B (ber.)	14,47	7,37	78,16	—	—	100,00.

Enargit. Den *Enargit* von Mancayan auf Luzon beschreibt C. Zerrenner (3).

Epigenit. F. Sandberger (4) belegt das von Ihm provisorisch als *Arsenwismuthkupfererz* (5) von der Grube Neuglück bei Wittichen aufgeführte Mineral mit dem Namen *Epigenit*. Es krystallisirt in kurzsäulenförmigen rhombischen Krystallen der Combination ∞P . m$\breve{P}$∞ . m$\bar{P}$∞. Säulenwinkel = 110°50′ annähernd. Stahlgrau mit schwarzem Strich und schwarzen und blauen Anlaufsfarben. Härte = 3,5. In der Röhre sublimirt zuerst Schwefel, dann Schwefelarsen, eine Reaction, die das Mineral mit Enargit theilt und die auf das Vorhandensein von AsS_5 deutet. In NO_5 leicht unter Abscheidung von S löslich. Th. Petersen (6) lieferte die Analyse unter A. Da ganz reine Krystalle sich frei von Wismuth erwiesen, dagegen im

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 387; Chem. News XX, 106. — (2) Jahrb. Min. 1869, 310. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. XXVIII, 105 u. 113; Jahrb. Min. 1870, 230. — (4) Jahrb. Min. 1869, 205 u. 862. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 995 u. 1022. — (6) Pogg. Ann. CXXXVI, 502; Jahrb. Min. 1869, 205 u. 862; Chem. News XIX, 287.

Baryt der Gangmasse überall Wittichenit eingesprengt ist, so wurde das Bi nebst entsprechendem Cu und S in Abzug gebracht (B), worauf die Analyse der Formel 6 RS, AsS_3 entsprach, worin RS = $3\,Cu_2S + 3\,FeS$ ist. Ag und Zn wurden nur in Spuren nachgewiesen. Unter C ist die Berechnung der Formel beigefügt :

	S	As	Bi	Fe	Cu	Summe
A (gef.)	31,57	12,09	2,12	13,43	40,32	99,53
B (corr.)	32,34	12,78	—	14,20	40,68	100,00
C (ber.)	33,58	14,32	—	16,03	36,07	100,00.

Epiboulangerit.

Websky (1) führt unter dem Namen *Epiboulangerit* ein neues Mineral auf, das sich in rhombischen dunkelbleigrauen Nadeln mit Bleimineralien und Arsenkies auf Gängen in der Grube Bergmannstrost zu Altenberg, Schlesien, vorfand. Spec. Gew. = 6,309. Die Analysen ergaben für feine abgeschlämmte Nadeln die Werthe A, für gröberes Material B und für einen Boulangerit von 5,825 spec. Gew., auf dem der Epiboulangerit gelegentlich aufsitzt, die Werthe C :

	S	Sb	Pb	Ni	Fe	Zn	Summe
A	21,31	20,23	54,88	0,30	0,84	1,32	98,89
B	21,89	20,77	56,11	0,20	0,60	0,29	99,86
C	18,51	20,96	58,73	—	2,13	—	100,33.

Unter Annahme einer Beimengung von Zinkblende führen die Analysen A und B auf die Formel $3\,PbS, SbS_3 + 3\,(3\,PbS, SbS_5)$.

Oxyde. Antimonblüthe.

F. Sandberger (2) bemerkt, dafs sich Suckow's Analyse einer *Antimonblüthe* angeblich von Wolfach (Schwarzwald) unmöglich auf diesen Fundort, sondern vermuthlich auf Allemont beziehe, da sie freies Sb angiebt, das zu Wolfach nie vorkommt.

Borsäure.

Geschichtliche Notizen über die Gewinnung der *Borsäure* liefert Henkel (3).

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 747; Jahrb. Min. 1870, 351. — (2) Jahrb. Min. 1869, 316. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXXVII, 57.

Sadebeck (1) beschreibt *Zinnstein*zwillinge von Graupen, Böhmen, nach dem gewöhnlichen Gesetz aber ohne einspringende Winkel.

Zinnstein.

Ausführlichere namentlich statistische Nachrichten über das Vorkommen des *Zinnerzes* auf Banka publicirt J. Müller (2); in demjenigen, das sich in Körnern im Kaolin von La Lizolle, Dép. Allier, findet, wies St. Meunier (3) viel Tantal und Niob nach.

E. Becker (4) giebt für *Quarze* mit P2 einen neuen Fundort neben Uruguay, Oberstein und Lake superior an: *Baveno.* Ueber Deformitäten an Krystallen aus Drusen des Granits von Striegau berichtet Websky (5).

Quarz.

Durch Gröfse ausgezeichnete *Rauchtopase,* bis 134 Kilo schwer, wurden am Tiefengletscher in der Schweiz aufgefunden (6). Die Ursache ihrer Färbung sucht Flückiger (7) nach dem Ausfall Seiner Experimente in der Beimengung einer organischen Substanz, während Perty (8) auf die Möglichkeit einer rein optischen Ursache hinweist.

*Quarz*kügelchen aus den Hohlräumen der schwefelführenden Gesteine von Swoszowice zeigen eine Ueberrindung, die V. von Zepharovich (9) auf einen ähnlichen Procefs zurückführt, wie ihn F. Sandberger für die Pseudomorphosen von Olomozan annahm (10). Nach Bořicky enthalten die Kügelchen sammt Ueberzug neben Spuren von CaO, NaO und Cl:

SiO_2	SO_3	Al_2O_3	HO
86,56	0,98	5,63	3,28.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 251. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXVII, 62. — (3) Compt. rend. LXVIII, 1136. — (4) Pogg. Ann. CXXXVI, 626; Jahrb. Min. 1869, 748. — (5) 47. Jahresber. der Schlesischen Ges. für vaterländ. Cultur 41; Jahrb. Min. 1870, 353. — (6) Pogg. Ann. CXXXVI, 637; Verh. d. naturforsch. Ges. zu Basel V, 239; Jahrb. Min. 1869, 580; Mittheilungen d. naturforsch. Ges. zu Bern 1868, 154; Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 229; Journ. Min. [6] XV, 669. — (7) Mittheilungen d. naturforsch. Ges. zu Bern 1869, XXII u. XXV. — (8) A. a. O. XXVII. — (9) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 227. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1867, 1010.

Den *Chalcedon* von Beechworth, Australien, mit krystallähnlichen Begrenzungsflächen beschreibt C. Zerrenner (1).

Nach Ihm und Ferber (2) sind die bekannten Chalcedone von Trestyan, Siebenbürgen, keine Pseudomorphosen, sondern Rhomboëder mit dem dem Quarz zukommenden Winkel.

Tridymit. A. von Lasaulx (3) fügt zu den von vom Rath und Sandberger (4) angeführten Fundorten des *Tridymits* noch Alleret (Dép. Haute Loire), und unter der Voraussetzung, dafs der Sandberger'sche, nur allgemein als „Mont Dore" bezeichnete Fundort der Puy de Saucy (Val de l'enfer) ist, noch einen neuen aus dem Mont Dore: Puy Capucin bei. Am letzteren Fundort tritt der Tridymit in den Hohlräumen eines Trachyts, am ersteren in den trachytischen Einschlüssen oder Blasenraumerfüllungen eines eigenthümlichen dichten hornsteinartigen Gesteins auf. Die Analyse ergab 96,0 SiO_2. Die mikroscopische Untersuchung liefs Poren und einzelne sog. Krystallite erkennen. Dagegen fehlten die für Quarz characteristischen Gasbläschen. In Seiner Arbeit über Darstellung krystallisirter Kieselsäure (5) giebt G. Rose (6) mikroscopischen Tridymit im Opal von Kosemitz (Schlesien), von Island, von Hüttenberg (Kärnthen), Kaschau (Ungarn) und Zimapan (Mexico) an, theils in kleinen Prismen mit 0 P, theils in rundlichen Tafeln, durch deren Beimengung die Opale an Durchsichtigkeit verlieren. Der von Fuchs und Rammelsberg (7) gefundene Rückstand beim Auflösen des Opals in Kalilauge, von diesen Autoren als Quarz gedeutet, ist nach Ihm Tridymit.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 59; Jahrb. Min. 1870, 230. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 438. — (3) Jahrb. Min. 1869, 66. — (4) Jahresber. f. 1868, 1001. — (5) Vgl. diesen Jahresber. 246. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 398; Berl. Acad. Ber. 1869, 461; J. pr. Chem. CVIII, 256; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 302. — (7) Jahresber. f. 1860, 141.

An künstlich dargestelltem wies M. Schultze (1) nach, dafs derselbe wie Bergkrystall optisch positiv sei.

Ueber eine SiO_2 - Modification (Tridymit?) in einem Meteoriten siehe das Nähere daselbst.

G. vom Rath (2) weist an *Eisenglanzen* von Laach Abweichungen von den gewöhnlich angegebenen Winkeln nach. Eisenglanz.

Eine Zwillingsverwachsung nach dem Arragonitgesetze beschreibt A. Schrauf (3) von einem mikroscopischen Einschlufs im Aventurinfeldspath.

Sadebeck (4) fand an einem *Magneteisen*krystall von Achmatowsk das neue Trapezoëder $^7/_2O^7/_2$. Magneteisen.

D. Forbes (5) analysirte Magneteisen, das in Gesellschaft von Waschgold im Kildonanthale, Schottland (A), vorkommt, von 5,08 spec. Gewicht, Mussy (6) ein solches von Rivernet, Dép. Ariège, Südfrankreich, im Gemenge mit Eisenspath (B) :

	Fe_3O_4	TiO_2	SiO_2	FeO, CO_2	MnO	P	S	X*)	Summe
A	91,26	8,08	0,71	—	—	—	—	—	100,00
B	47,7	—	—	41,5	0,6	0,7	0,9	8,4	99,8.

*) Gangmasse.

Das Auftreten als Rinde eines Meteoreisens ist unter Meteoriten besprochen.

Einen dem *Hercynit* nahestehenden *Spinell* von Peekskill, New-York, untersuchte Cl. A. Wolle (7). Das grüne, in dünnen Splittern durchsichtige Mineral ist mit Magneteisen innig gemengt, von dem es Wolle durch Salzsäure trennte. Es findet sich in grofsen Partieen in Hornblendegneifs, ist unschmelzbar und giebt vor dem Löthrohr die Eisenreactionen. Härte = 7,5, spec. Gewicht 3,58. Spinell.

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 119. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 536. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 1024. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 489; Jahrb. Min. 1869, 749. — (5) Phil. Mag. [4] XXXVII, 327. — (6) Ann. Min. [6] XVI, 572. — (7) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 350; Chem. Centr. 1870, 35.

Spinell. Wolle fand 12,84 MgO, 29,40 Fe_2O_3 und 60,79 Al_2O_3, in Summe 103,03. Unter der Annahme von 21,74 FeO und 5,26 Fe_2O_3 (Summe 100,63) entspricht die Zusammensetzung der Formel eines Spinells, in welchem RO = $^1/_2$ MgO + $^1/_2$ FeO und R_2O_3 = $^{19}/_{20}$ Al_2O_3 + $^1/_{20}$ Fe_2O_3.

A. Damour (1) beschreibt unter dem Namen *Jakobsit* ein Mineral, das in Jakobsberg, Wermland, mit weifsem Glimmer und Kupfer in Kalkspath vorkommt. Es krystallisirt in regulären Octaëdern, ist schwarz, glänzend, magnetisch; Strich schwarzbraun, ritzt Glas. Spec. Gew. = 4,75 (bei 16°). Unschmelzbar, von NO_5 unzersetzbar, in HCl unter schwacher Chlorentwickelung langsam löslich. Das Mittel aus vier Analysen gab :

Fe_2O_3	MnO	MgO	ZnO	Summe
68,25	24,35	6,43	Spur	99,03.

Die Menge des bei der Reduction durch Wasserstoff erhaltenen Sauerstoffs, sowie die Chlorentwickelung beim Auflösen in HCl, bestimmt Damour, einen Theil des Mn als Mn_2O_3 anzunehmen und die Analyse folgendermafsen umzurechnen :

Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	MgO	ZnO	Summe
68,25	4,21	20,57	6,41	Spur	99,44

der Formel (Mn, Mg)O, $(Fe, Mn)_2O_3$ entsprechend, so dafs der Jakobsit der Spinellreihe angehören würde.

Rothe octaëdrische Krystalle aus dem Basalttuff der Dornburg, Nassau, analysirte Kosmann (2) :

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	Summe
6,36	5,68	61,82	18,66	3,08	3,65	4,36	103,61.

Er berechnet daraus 13,09 Augit, 15,65 Fe_2TiO_4, 43,48 Magneteisen und 28,22 RO, Al_2O_3, worin RO = $^2/_5$ Fe + $^3/_5$ MgO ist und betrachtet sie als eine Mengung von Augit und einem neuen titanhaltigen Gliede der *Spinellgruppe.*

(1) Compt. rend. LXIX, 168; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 431; Chem. News XX, 69; Jahrb. Min. 1870, 103. — (2) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 145; Jahrb. Min. 1870, 234.

J. Clouet (1) hat Seiner Arbeit über *Chromeisen* eine zweite ausführlichere folgen lassen, der wir folgende Analysen entnehmen.

Chromeisen.

1. Ile à Vaches, Domingo. 2. Baltimore. 3. Wilmington. 4. Christiania. 5. Var, Frankreich. 6. Ungarn. 7. Katharinenburg. 8. Orenburg. 9. Karahissar, Kleinasien. 10. Drontheim. 11. Steiermark. 12. Viatka, Rufsland. 13. Alt-Orzowa (Banat). 14. Indien. 15. Californien. 16 und 17. Shetlandsinseln. 18. Australien. Unter 19. fügen wir die Analyse eines Chromeisens von Baltimore, von J. H. H. Corbin (2) ausgeführt, bei :

	FeO	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Summe
1.	48,46	51,53	—	—	—	100,00
2.	42,31	45,00	3,20	5,40	4,09	100,00
3.	42,78	45,50	3,00	6,66	2,06	100,00
4.	37,77	40,00	4,20	4,80	13,23	100,00
5.	34,79	37,00	2,53	13,15	12,53	100,00
6.	29,60	31,48	7,30	16,77	14,85	100,00
7.	23,27	49,49	7,07	6,77	13,40	100,00
8.	24,92	53,00	3,05	8,05	10,98	100,00
9.	24,92	53,00	2,15	7,62	12,31	100,00
10.	19,72	42,00	5,00	12,00	21,28	100,00
11.	24,92	53,00	2,50	8,00	11,58	100,00
12.	18,18	58,00	2,20	10,00	11,62	100,00
13.	18,33	48,72	5,26	12,60	15,09	100,00
14.	35,70	47,50	1,50	9,30	6,00	100,00
15.	23,84	42,20	5,48	13,60	14,88	100,00
16.	24,93	44,20	6,10	7,47	17,30	100,00
17.	23,14	41,00	8,85	10,15	16,86	100,00
18.	23,40	33,20	8,00	18,00	17,40	100,00
19.	44,48	40,79	2,12	4,20	5,12	99,12 *).

*) Incl. 2,32 CaO und Spuren von MnO und PO_5.

Ueber Clouet's Interpretation dieser Analysen, sowie die gegentheiligen Ansichten E. Peligot's wurde bereits referirt (3).

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 90. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 347; Chem. Centr. 1870, 35. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1003.

Hausmannit.

Einen synthetischen *Hausmannit*krystall von Oehrenstock, Thüringen, beschreibt C. Zerrenner (1).

Chrysoberyll.

An *Chrysoberyll*zwillingen aus den Smaragdgruben an der Tokowaja weist C. Klein (2) die Flächen $2\check{P}\infty$ und $0P$ als überhaupt neu, $\bar{P}\infty$ als für den russischen Chrysoberyll neu nach.

Oxydhydrate. Turgit.

How (3) analysirte einen *Turgit* von Terry Cope, Neu-Schottland, in Begleitung von Brauneisenstein, und fand neben 94,49 Fe_2O_3 5,51 HO. Die Formel $2\,Fe_2O_3$, HO erfordert 5,32 HO.

Diaspor.

R. Hermann (4) untersuchte drei *Diaspor*varietäten aus dem Smirgelbruche bei Mramorsk, District Katharinenburg. A) braungelbe, stark glänzende, zellig verwachsene blätterige Aggregate; B) milchweifs, auch gelblich und bräunlich, parallelfaserig in schmalen Gängen und Schnüren im Smirgel, die Fasern senkrecht zu den Gangwänden; C) grofsblätterige Aggregate von grauer Farbe :

	Spec. Gew.	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	PO_5	Summe
A	3,40	77,95	6,60	15,00	0,45	100,00
B	3,23	77,90	6,50	14,00	1,60	100,00
C	3,35	67,15	5,00	15,00	12,85	100,00.

Hydrargillit.

Derselbe (5) analysirte *Hydrargillite* von Chester County (A) und von Villa ricca in Brasilien (B). A bildet stalaktitische Ueberzüge auf Brauneisenstein, Härte = 3, spec. Gew. = 2,35. B tritt in haselnufsgrofsen Kugeln auf, durch Brauneisenstein verkittet, theils dicht, theils radialfaserig; Härte = 3, spec. Gew. = 2,39. Unter C ist die Formel Al_2O_3, 3 HO berechnet:

	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	SiO_2	PO_5	MgO	FeO	Summe
A	63,84	—	33,45	1,50	0,91	Spur	Spur	99,70
B	63,60	2,00	34,40	—	—	—	—	100,00
C (ber.)	65,54	—	34,46	—	—	—	—	100,00.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 105; Jahrb. Min. 1870, 230. — (2) Jahrb. Min. 1869, 548. — (3) Phil. Mag. XXXVII, 268. — (4) J. pr. Chem. CVI, 70. — (5) J. pr. Chem. CVI, 68, 72; Chem. News XIX, 237; Jahrb. Min. 1869, 579 und 749.

Brucit.

R. Niemtschik (1) giebt für *Brucit* den neuen Fundort Gülsen bei Kraubath, Steiermark, an, wo er sich auf alten Halden als Kern von Magnesitknollen, die von Serpentin und Pikrosmin durchwachsen sind, vorfindet.

Oxydoxydulhydrate. Namaqualit.

Church (2) nennt ein blafsblaues Mineral, das im Namaquadistricte Südafrikas in seidenartigen dünnen Büscheln vorkommt, *Namaqualit.* Beim Erhitzen schwärzt sich das Mineral und giebt Wasser ab. Härte = 2,5. Spec. Gew. = 2,49. Das Mittel aus fünf Analysen giebt:

Al_2O_3	CuO	CaO	MgO	HO	SiO_2	Summe
15,29	44,74	2,01	3,42	32,38	2,25	100,09.

Er betrachtet dasselbe (unter der Annahme einer theilweisen Vertretung des CuO durch CaO und MgO und der Kieselsäure als blofser Verunreinigung) als ein Kupferoxydthonerdehydrat.

Silicate. Constitution der natürlichen Silicate.

F. von Kobell (3) bespricht die Rammelsberg'sche Hypothese (4) über die Rolle, welche der Wasserstoff des sog. basischen Wassers in der chemischen Constitution spielt. Er macht darauf aufmerksam, dafs eine Reihe der durch diese Hypothese erreichten Vereinfachungen der Formel und Berücksichtigungen der Isomorphieen auch durch die Annahme der Vertretung von RO durch HO und von Al_2O_3 durch $RSiO_3$ sich gewinnen lassen. Zur Erklärung der Thatsache, dafs das Wasser der Hydrosilicate ungleich stark gebunden ist, genügt Ihm die Annahme, es bilde sich beim Glühen eine neue Species, für welche die stärkere Verwandtschaft zum HO characteristisch ist, wie sich durch Glühen aus Pyrolusit Hausmannit, aus Eisenkies Magnetkies entwickelt, die nun ihren O und

(1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 227 u. 302 aus Mittheilungen des naturwiss. Vereins in Steiermark. — (2) Chem. Soc. J. [2] VIII, 1; Chem. News XX, 53 u. 258; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 719; Chem. Centr. 1870, 98; Jahrb. Min. 1870, 897. — (3) Müchener Sitzungsber. 1869, I, 357; J. pr. Chem. CVII, 159; Chem. News XX, 119. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1004.

S viel stärker binden. Zugleich macht Er darauf aufmerksam, wie Nebenumstände, z. B. die Gröfse der Oberfläche, alterirend auf die Menge des abgegebenen Krystallwassers einwirken können. So hatte ein Stück Apophyllit von 3 Grm. nach zwei Minuten Glühen 0,15 Grm. verloren, Pulver desselben Gewichts in gleicher Zeit 0,34 Grm. Analcim im Stück war nach vier Glühungen noch nicht vollständig entwässert, Pulver von gleichem Gewicht schon nach drei Versuchen.

Berechnung der Formeln.

G. Tschermak (1) und J. P. Cooke (2) geben neue Methoden der Berechnung des Sauerstoffsquotienten, resp. Ersetzung desselben durch andere Verhältnifszahlen an.

Silicate mit Basen RO. Wollastonit.

G. vom Rath (3) stellte eine Reihe Messungen an einem *Wollastonit*krystall vom Vesuv an. Eine neue Fläche wurde als $-{}^1/_2P\infty$ bestimmt bei Annahme der von Naumann adoptirten Stellung und eines Prisma's als Grundprisma, das die Axenverhältnisse 1,053 : 1 : 0,968 giebt, und des Axenwinkels 95°29′49″. Das früher von Ihm als Grundprisma angenommene wird hierbei $\infty P^3/_2$. Auch Er spricht sich gegen die Möglichkeit einer Vereinigung mit Augit aus.

Augit und Hornblende.

G. Tschermak (4) betrachtet die thonerdehaltigen *Augite* als isomorphe Mengungen der beiden Silicate CaO, MgO, $2\,SiO_2$ und MgO, Al_2O_3, SiO_2, die thonerdehaltigen *Hornblenden* als solche der drei Silicate : CaO, 3 MgO, $4\,SiO_2$, CaO, MgO, $2\,Al_2O_3$, $2\,SiO_2$ und NaO, Al_2O_3, $4\,SiO_2$. Ueber Seine Untersuchungen des Verhaltens in Dünnschliffen siehe Geologie.

(1) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs". Wien, 27. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 386. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 484; Jahrb. Min. 1870, 478. — (4) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs". Wien, 13; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 384; Zeitschr. Chem. 1869, 634.

Untersuchungen des *Hypersthens* auf Schillern und Dichroïsmus stellt Kosmann (1) an. Hypersthen.

Amblystegit nennt G. vom Rath (2) ein rhombisches Mineral aus einer Laacher Bombe mit den Axenverhältnissen 0,971 : 1 : 0,570 in den Formen $\dot{P}$, $2P2$, $\bar{P}2$, $^3/_2\breve{P}^3/_2$, ∞P, $\infty\bar{P}2$, $^1/_4\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Bruch muschelig, diamantähnlicher Glasglanz, Farbe braun bis röthlichbraun, Strich grau ins Grüne, Härte beinahe gleich Quarz. Durch HCl unzersetzlich ist es vor dem Löthrohr schwer schmelzbar. Das Pulver, das durch den Magneten von fein beigemengtem Magneteisen gereinigt werden mufste, hatte ein spec. Gewicht von 3,454 bei $20^1/_2{}^0$. Vergesellschaftet war das Mineral mit Oligoklas, Glimmer, Magneteisen (theils in deutlichen Octaëdern, theils in kleinsten Partikelchen beigemengt), seltener Eisenglanz und Augit. Unter Abweisung der Identität mit Hypersthen fafst vom Rath, fufsend auf die Resultate der Analyse A, das Mineral als eine besondere Species der thonerdehaltigen Augite und giebt ihm die Formel $16\left.\begin{matrix}R\\Si\end{matrix}\right\}O_3 + Al_2O_3$. Für R = 1 Mg + 1 Fe stellen sich die Werthe B heraus : Amblystegit.

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	Summe
A (gef.)	49,8	5,05	17,7	0,15	25,6	98,30
B (ber.)	48,99	5,25	16,35	—	29,41	100,00.

V. von Lang (3) vereinigt im Gegentheil die fragliche Mineralspecies mit Hypersthen.

Ueber *Enstatit* in Meteoriten, siehe Meteoriten. Enstatit.

Hortonolit nennt G. J. Brush (4) einen Eisen-Mangan-Magnesia-Chrysolith. Derselbe findet sich zu Monroe, Chrysolith.

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 15 u. 21; Jahrb. Min. 1869, 368 u. 532. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 529; Chem. Centr. 1870, 68; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. 1869, 118; Jahrb. Min. 1870, 345. — (3) Pogg. Ann. CXXXIX, 319; Chem. Centr. 1870, 211. — (4) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 17; Chem. News XX, 154; Jahrb. Min. 1870, 103.

Chrysolith. Orange county, New-York, in Kalkspath oder mit Magneteisen in Hohlräumen desselben. Das Mineral ist gelb bis dunkelgelbgrün, in gröfseren Massen fast schwarz, die Krystalle erscheinen durch Bedeckung mit fremder Substanz schwarz. Härte = 6,5, spec. Gewicht = 3,91. Vor dem Löthrohre wird es schwarz und magnetisch und giebt mit Glasflüssen die Reactionen auf Fe, SiO_2 und Mn. Salzsäure zersetzt es gänzlich unter Gelatiniren. Stets ist der Masse Magneteisen, mitunter auch Graphit innig beigemengt. Ersteres wurde aus der zur Analyse verwendeten Substanz durch den Magneten entfernt. Zwei Analysen, von W. G. Mixter ausgeführt, ergaben :

SiO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	KO	X*)	Summe
33,52	44,28	4,72	16,79	Spur	0,30	0,26	99,87
33,66	44,46	3,98	16,56	Spur	0,47	0,26	99,39

*) Glühverlust.

Wie diese Zusammensetzung, so führte auch die von J. M. Blake angestellte krystallographische und optische Untersuchung auf Chrysolith zurück. Sie ergab den Chrysolithwinkeln sehr angenäherte Werthe und als auftretende Flächen: $0P$, $\infty P\infty$, $\infty\bar{P}2$, $\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $\bar{P}2$, $\bar{P}4$. Neben einer Spaltbarkeit nach den Flächen eines Prisma's tritt solche nach $0P$ und vielleicht nach $\infty\breve{P}\infty$ auf.

C. Fuchs (1) beobachtet *rothen Olivin*, wie ihn G. vom Rath (2) bei Laach fand, in der Lava der Insel Bourbon und führt die Färbung auf Eisenoxyd, durch Glühen unter Luftzutritt entstanden, zurück.

Gadolinit. Descloizeaux (3) trennt die *Gadolinite* in drei Gruppen. Die erste ist monoklinisch (Axenverhältnifs 1 : 0,848 : 0,530, C = 90°32′, ∞P = 116°) mit reichem Gehalt an Beryllerde (Hitteröe), die zweite sind hyaline Pseudomorphosen der ersten Gruppe, einfach brechend, ohne allen

(1) Jahrb. Min. 1869, 577. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1006. — (3) Ann. chim. phys. [4] XVIII, 305; Compt. rend. LXVIII, 1114; Chem. News XIX, 247.

Gehalt an Beryllerde (Ytterby), die dritte mit 2 bis 6 pC. Beryllerde enthält Mengungen der beiden ersten Gruppen in unbestimmten Verhältnissen. C. Rammelsberg (1) benutzt die neue krystallographische Auffassung zum Beweis einer Isomorphie zwischen Gadolinit, Datolith und Euklas, eine Annahme, die Seine bekannte Auffassung der Rolle des Wassers der Silicate stützen soll.

Silicate mit Basen R_2O_3. Kieselwismuth.

Für das *Kieselwismuth* von Schneeberg stellt G. vom Rath (2) in Folge zweier Analysen (A und B) die Formel $2 Bi_2O_3, 3 SiO_2$ auf, deren Werthe unter C berechnet sind :

	SiO_2	Bi_2O_3	PO_5	Fe_2O_3	Summe
A	15,93	80,61	0,28	0,52	97,34
B	16,52	82,23	1,15		99,90
C (ber.)	16,13	83,87	—		100,00.

Glühverlust nach drei Versuchen = 0,44; 0,44 und 0,27. Fl war *nicht* vorhanden. Spec. Gewicht = 6,106 bei 17°. Die Angabe einer Zwillings- und Drillingsverwachsung, bei welcher sich die tetraëdrischen Kanten der zusammensetzenden Individuen unter 60° schneiden sollen, wird als krystallographisch unmöglich nachgewiesen und auf Zufälligkeit zurückgeführt. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Angabe einer Spaltbarkeit nach ∞O war weder diese noch eine andere nachweisbar.

Silicate mit Basen RO und R_2O_3. Zusammensetzung der Feldspathe.

Die Discussion der Tschermak'schen Theorie über die *Zusammensetzung der Feldspathe* (3), an welcher sich schon früher Rammelsberg (4), Streng (5) und Bunsen (6) betheiligt hatten, war von G. vom Rath (7) wieder aufgenommen worden. Neuerdings gab Ihm (8)

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 807. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 416; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 27; Jahrb. Min. 1869, 576. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1865, 883. — (4) Jahresber. f. 1865, 885. — (5) Jahresber. f. 1865, 864. — (6) Jahresber. f. 1868, 1005. — (7) Jahresber. f. 1868, 1007. — (8) Pogg. Ann. CXXXVI, 424; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 27 u. 143.

Zusammensetzung der Feldspathe.

die Analyse [Nr. 1 und 2 (1)] des *Labradorits* aus dem Närödal (Norwegen) zu Angriffen gegen Tschermak Gelegenheit, welche Diesen zu Entgegnungen (2) und E. Ludwig zu Wiederholungen der Analyse veranlafsten, worauf G. vom Rath (3) Seinerseits wieder unter Beifügung einer neuen Analyse (Nr. 3) antwortete. Tschermak interpretirt die Ludwig'schen Analysen (Nr. 4 und 5) als ein Gemisch von 75 pC. Anorthit mit 25 pC. Albit (Bytownit, Nr. 10), G. vom Rath glaubt einen Labrador annehmen zu müssen (Nr. 9). Das spec. Gewicht bestimmte G. vom Rath zu 2,714, Tschermak zu 2,729. Der Vollständigkeit halber seien auch schon hier die Resultate der späteren Rammelsberg'schen Analysen (4) unter Nr. 6 und 7 beigefügt. Derselbe hält die Ludwig'schen Analysen für richtig, den Kieselsäuregehalt Seiner eigenen für zu hoch; macht aber aufmerksam, dafs die Annahme einer Mischung aus 1 Mol. Albit und 5 Mol. Anorthit (Nr. 11) besser entspricht, als die Tschermak'sche Berechnung. Dafs die Differenzen in den Analysen sich nicht durch Annahme einer nicht homogenen Substanz erklären lassen, beweist Er durch die Vergleichung der Zusammensetzung des in Salzsäure zersetzlichen Antheils (55,36 pC. des Ganzen) mit der des unzersetzten. Der erstere stimmt (wie Nr. 8 zeigt) mit dem Ganzen überein.

Orthoklas.

Einen sehr flächenreichen *Orthoklas*krystall vom St. Gotthard beschreibt A. Kenngott (5).

(1) Der Raumersparnifs wegen sind die sämmtlichen Feldspathanalysen im Zusammenhange auf S. 1214 aufgeführt, auf welche Tabelle sich diese und die folgenden Nummern beziehen. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 145 u. 915; Pogg. Ann. CXXXVIII, 162; J. pr. Chem. CVIII, 311; Jahrb. Min. 1869, 753 und 1870, 348. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 171; Jahrb. Min. 1870, 105. — (4) Pogg. Ann. CXXXIX, 178; Chem. Centr. 1870, 182; vgl. aufserdem die Bemerkung vom Rath's in Pogg. Ann. CXXXVIII, 549. — (5) Jahrb. Min. 1869, 753 aus Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Ges.

Orthoklas. C. G. Kreischer (1) untersuchte die mikroscopische Structur des *Pegmatholiths* von Arendal, der neben regellosen Adern zwei Systeme sich rechtwinkelig kreuzender Linien entdecken läſst.

Einen *Feldspath* aus dem Tuff von Legenye, Ungarn, in schönen glänzenden Krystallen bestimmte Ditscheiner (2) krystallographisch als Adular, während v. Hauer's Analyse die Werthe unter Nr. 13 ergab.

Orthoklase aus dem Granite von Trewavas Head, Cornwall (vgl. Geologie), analysirte S. Haughton (3), Nr. 16 und 17.

Für die Richtigkeit Seiner Ansicht, die *Orthoklase* seien Verwachsungen von Adular und Plagioklas führt Tschermak (4) den *Loxoklas* an. Derselbe läſst sich bei einem spec. Gew. = 2,616 nach der E. Ludwig'schen Analyse (Nr. 12) als ein Gemisch von 30 Volumprocenten Adular und 70 Albit auffassen, womit das mikroscopische Bild des Minerals in Uebereinstimmung steht. Ein ähnliches Bild liefert nach Ihm der von vom Rath analysirte *Sanidin* vom Laacher See (5), indem nur einige Krystalle einfach und homogen sind, die übrigen dagegen Plagioklas in Lamellen und Bündeln enthalten. Im Gegensatz zu den Ansichten des Analytikers spricht Tschermak deshalb auch hier von einer *Mengung* aus 65,5 Volumprocenten Adular mit 34,5 Plagioklas.

Sanidin. G. vom Rath (6) beschreibt Beobachtungen am *Sanidin* vom Vesuv, durch welche Seine Ansichten über die fortgesetzten Zwillingsbildungen nach dem Bavenoer Gesetz (7) sich bestätigen. Zugleich beschreibt Er Bavenoer Vierlinge an Hüttenproducten von Sangerhausen.

(1) Jahrb. Min. 1869, 208. — (2) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 52. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (4) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 920. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1007. — (6) Pogg. Ann. CXXXVIII, 537. — (7) Vgl. die im Jahresber. f. 1868, 1007 citirte Abhandlung.

Oligoklas. In Drusen eines Sommaauswürflings, wesentlich aus Glimmer, Hornblende und Augit bestehend, wies G. vom Rath (1) neben Granat, Augit und wenig Nephelin *Oligoklas* nach, stets in Zwillingsbildungen nach drei verschiedenen Bildungsgesetzen. Spec. Gewicht = 2,601 bei $18^1/_2{}^0$. Zusammensetzung im Mittel aus zwei Analysen siehe Nr. 14.

Albit. Ueber *Albit*zwillinge von Saas berichtet F. Scharff (2).

Als eine *Albit*varietät beschreibt S. Haughton (3) den sogenannten *Cleavelandit* (Analyse Nr. 15) aus dem Granit von Trewavas Head, Cornwall (vgl. Geologie).

Anorthit. Ueber *Anorthit*zwillinge vom Vesuv berichtet G. vom Rath (4).

Descloizeaux (5) macht darauf aufmerksam, daſs mit dem Namen *Esmarkit* zwei gänzlich verschiedene Substanzen belegt werden, die mit einander Nichts als den Fundort Bräkke bei Brevig in Norwegen gemein haben. Die eine, in sechs- oder zwölfseitigen Säulen krystallisirt, ist ein Cordierithydrat, die andere dagegen ein *Anorthit*. Sie findet sich in derben lamellaren Massen, gewöhnlich von Quarz, mitunter von Skapolith, Praseolith und Glimmer durchsetzt. Die drei Spaltungsrichtungen schneiden sich unter den Winkeln des Anorthits. Das durchscheinende graulich-grüne oder blaue Mineral mit dem spec. Gewicht = 2,737 schmilzt schwer zu einem farblosen Glase und wird durch NO_5 theilweise zersetzt. Die von Pisani ausgeführten Analysen Nr. 18 und 19, von denen sich Nr. 19 auf ein unter dem Namen Wernerit eingesandtes Mineral bezieht, stimmen mit Anorthit.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 464; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 108; Jahrb. Min. 1870, 347. — (2) Jahrb. Min. 1869, 342. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (4) Pogg. Ann. CXXXVIII, 449; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 144. — (5) Compt. rend. LXIX, 871; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 563; Chem. News XX, 213.

Labradorit.

A. Schrauf (1) unterwarf den *Labradorit* von Kiew und der Labradorküste einer genauen mikroscopischen Untersuchung, deren Hauptresultate sich in Folgendes zusammenfassen lassen. Die Kiew'schen Labradore, die einem Gabbro von 3,02 bis 3,15 specifischem Gewicht entstammen, zeigen gesetzmäfsig vertheilt aufser Spalten Krystallnadeln und dünne, meist quadratische Tafeln. Beiderlei Einschlüsse lassen sich jedoch wegen Kleinheit nicht specifisch bestimmen. Dagegen sind bei dem Mineral der Labradorküste die Nadeln auf Augit, Eisenglanz, Magneteisen (und Picotit?) zurückzuführen. Von durchsichtigen Einschlüssen unterscheidet Er neben Feldspath (Sanidin und vielleicht Albit), Quarz und Calcit theils quadratische, theils oblonge Tafeln, die Er, weil der Versuch sie des Nähern zu bestimmen nur „negative Resultate" gab, Mikroplakite und Mikrophyllite nennt. In ihnen ist die Ursache des *Aventurisirens* zu suchen, wenn man diese Erscheinung als von eingelagerten Lamellen nachweisbar herrührend, von den übrigen Erscheinungen des Farbenschillerns lostrennt. Da beide Arten dieser Einschlüsse nicht in einer Ebene liegen, so tritt auch das Aventurisiren des Labradors doppelt ein. Für die Lage derselben ergiebt sich, dafs sich dieselbe nicht direct auf eine am Labrador bekannte Fläche beziehen lasse, dafs vielmehr der Labrador durch die parallel zur Combinationskante von $\infty P\infty$ und $\infty P\infty$ eingelagerten Augitsäulen regelmäfsig zerklüftet ist, und dafs die Mikroplakite und Mikrophyllite sich in diesen Spaltungen ansiedeln, und zwar erstere stärker, letztere weniger geneigt gegen die Fläche M.

A. C. Oudemans (2) publicirt ohne Angabe des Fundorts die Analyse eines weifsen undurchsichtigen und nur wenig spaltbaren *Labradorits* (Nr. 20).

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 996; Jahrb. Min. 1870, 856. — (2) J. pr. Chem. CVI, 56; Chem. News XIX, 214.

Nr.		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X *)	Summe
1.	vom Rath	51,24	31,31	—	15,63	—	1,86	—	0,15	100,19
2.	„ „	50,26	nicht	bestimmt						
3.	„ „	51,78	30,77	—	16,23	nicht	bestimmt			
4.	Ludwig	48,94	33,26	—	15,10	—	3,30	—	—	100,60
5.	„	49,48	33,36	—	14,85	—	3,36	—	—	100,91
6.	Rammelsberg	51,35	32,50	—	15,33	nicht	bestimmt			
7.	„	49,77 **)	32,27	—	14,67	—	3,29	—	—	100,00
8.	„	50,38	32,87	—	14,21	—	2,98	—	—	100,64
9.	Labr. (ber.)	53,13	30,34	—	16,53	—	—	—	—	100,00
10.	1/4 Alb. 3/4 An. (ber.)	49,40	32,60	—	15,05	—	2,95	—	—	100,00
11.	1/6 Alb. 5/6 An. (ber.)	50,06	32,11	—	14,60	—	3,23	—	—	100,00
12.	Ludwig	66,28	20,26	—	0,99	0,22	7,56	4,57	—	99,88
13.	v. Hauer	67,12	19,13	—	1,00	—	5,02	9,35	—	101,62
14.	vom Rath	62,36	23,38	—	2,88	—	7,42	2,66	0,13	98,83
15.	Haughton	65,76	21,72	—	0,89	Spur	9,23	1,76	0,40	99,76
16.	„	63,60	21,04	Spur †)	0,90	Spur	3,08	9,91	0,40	98,93
17.	„	63,20	21,00	Spur †)	0,68	Spur	2,75	10,30	0,40	98,33
18.	Pisani	47,50	33,70	—	15,40	0,56	1,84	0,59	0,94	100,53
19.	„	48,78	32,65	0,87	13,32	1,15	2,59	0,63	1,30	101,29
20.	Oudemans	58,1	27,9		9,4	Spur	5,1	—	—	100,5

*) Glühverlust. — **) Aus der Differenz bestimmt. — †) Neben Spuren von Mn.

Analysen von Feldspathen aus ungarischen Andesiten und solche englischer Pechsteine, siehe Geologie.

Leucit. Ueber *Leucit* als mikroscopischen Felsgemengtheil, vgl. Geologie.

Granat. Websky (1) beschreibt und analysirt einen wasserhellen *Granat* von Jordansmühl, Schlesien, auf theilweise zersetztem Prehnit aufsitzend. Spec. Gewicht 3,609. Die Krystalle zeigen ∞O mit einer einem angedeuteten ∞On zuzuschreibenden Wölbung. Die Analyse wurde mit Material, das durch ein eingeschlossenes chloritartiges Mineral etwas verunreinigt war, angestellt, weshalb MnO, NiO, ein Theil der MgO und HO in Abzug zu bringen ist, wobei der Rest einen fast reinen Kalkthongranat vorstellt :

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 753.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	NiO	MgO	HO	Summe
37,88	21,13	31,28	4,19	0,45	0,18	2,88	1,08	99,17.

Grossular mit eingesunkenen Flächen beschreibt C. Zerrenner (1).

Orthit. Zu dem bisher einzigen Fundorte des *Orthits* in *vulcanischen* Gesteinen (Laach) fügt G. vom Rath (2) einen neuen bei : Vesuv. Von den beobachteten Flächen ist $^1/_2P\infty$ für vulcanischen Orthit, 2P2 für Orthit überhaupt neu. Als Grundprisma ist hierbei dasjenige von 109°34′ angenommen.

Babingtonit. D. Forbes (3) analysirte *Babingtonit* aus Devonshire. Härte = 5,5. Spec. Gew. = 3,431 bis 3,436. Die schwarzgrünen, radialfaserigen Aggregate sind in Säuren fast ganz unzersetzlich, verlieren beim Erhitzen wenig hygroscopisches Wasser und reagiren nachher alkalisch. Die Rammelsberg'sche Formel $9RO, SiO_2 + R_2O_3, 3SiO_2$, worin $RO = FeO, MnO, CaO$ und MgO und $R_2O_3 = Fe_2O_3$ und Al_2O_3 erfordert die Werthe unter B :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
A (gef.)	49,12	1,60	9,78	12,87	1,25	20,87	3,67	0,73	99,89
B (ber.)	50,28	11,17		15,08		23,47		—	100,00.

Bei der Berechnung ist R_2O_3 als Fe_2O_3, RO als FeO und CaO, letztere im Verhältnisse CaO : FeO = 2 : 1 angenommen worden. Vom Arendaler Babingtonit unterscheidet ihn der geringe Mangangehalt, der dort nach Rammelsberg 7,91 MnO beträgt.

Smaragd. Ueber Smaragdkrystalle berichtet C. Zerrenner (4).

J. Boussingault (5) wies nach, daſs die dichten *Smaragd*varietäten aus dem Kalk von Muzo, Neu-Granada,

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 95; Jahrb. Min. 1870, 230. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 492; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 108; Jahrb. Min. 1870, 346. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 328; Jahrb. Min. 1870, 108. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 11; Jahrb. Min. 1870, 230. — (5) Compt. rend. LXIX, 1249; Chem. Centr. 1870, 51; Chem. News XX, 311.

Smaragd. welche als Schmucksteine wegen zu geringer Durchsichtigkeit nicht verwendbar sind, mit den krystallisirten gleiche Zusammensetzung haben. Er fand als Mittel aus drei Analysen :

SiO_2	Al_2O_3	BeO	MgO	Cr_2O_3 u. Ca	Summe	Spec. Gew.
67,2	19,4	12,7	0,4	Spur	99,7	2,640.

Der Glühverlust betrug 1,914 bis 1,925 pC. Zugleich wies Er die Feuerbeständigkeit des färbenden Stoffes nach, bestätigte also Vauquelin's und Wöhler's Ansicht, daſs Cr_2O_3 das färbende Princip sei gegen Lévy, der einen Kohenwasserstoff annahm.

Gelegentlich Seiner Arbeit über die Constitution der Beryllerde (1) analysirte G. Klatzo (2) den *Beryll* von Limoges :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	Summe
67,98	17,52	0,23	13,69	99,42
67,59	17,63	0,31	13,75	99,28.

Glimmer. *Glimmer* nach seinem Verhalten als Gesteinsbestandtheil in mikroscopischen Dünnschliffen untersuchte G. Tschermak. Die Resultate siehe unter Geologie.

E. Reusch (3) wendet zur Bestimmung zweiaxiger *Glimmer* die Körnerprobe mittelst eines Körners von 40mm an. Die Schlagfigur bildet in den vollkommensten Fällen einen sechsstrahligen oder auch einen dreistrahligen Stern, indem die Radien nicht wie im ersten Fall über den Mittelpunkt hinaus sich fortsetzen. Die krystallographische Lage der drei Radien ist nach Seinen neueren Ansichten, welche die älteren theilweise corrigiren, eine solche, daſs ein Radius dem Brachypinakoïd, die beiden andern den Säulenflächen parallel liegen, und zwar scheiden sich die Glimmer in zwei Klassen, je nachdem der erste Radius *senkrecht* auf der

(1) Jahresber. f. 1868, 203. — (2) Nach Seiner Dissertation, Dorpat: Zeitschr. Chem. 1869, 129. — (3) Berl. Acad. Ber. 1868, 428; 1869, 84; Pogg. Ann. CXXXVI, 130 u. 632.

Ebene der optischen Axen steht, wie am Häufigsten vorkommt, oder ob derselbe dieser Ebene parallel verläuft, ein seltener, an Lithionglimmern beobachteter Fall.

Glimmer.

Auch M. Bauer (1) untersuchte eine Reihe *Glimmer* und glimmerartige Mineralien vermittelst derselben Methode.

G. Rose (2) bespricht gesetzmäfsige Verwachsungen der *Glimmer* unter einander und mit anderen Mineralien. So die Vorkommen von Alstead (New-Hampshire), Mursinsk (Ural), West-Chester (Pennsylvania), Grenville und South Burgess (Canada). Der Asterismus des Glimmers vom letzteren Fundorte stellt sich als von einaxigem Glimmer herrührend heraus, nicht von Disthen, wie Rose früher annahm. Gesetzmäfsige Verwachsungen zwischen Glimmer und Pennin werden von Magnet Cove (Arkansas) beschrieben, solche mit Eisenglanz von Grönland und Pennsburg (Pennsylvania). Am letzteren Fundort hatten J. D. Dana und G. S. Brush das eingeschlossene Mineral für *Magneteisen* erklärt. Dieselben (3) halten auch Ihre Meinung aufrecht und fassen die auftretenden rothen und gelben Farben als Zersetzungsproducte auf. G. Rose giebt zugleich eine Eintheilung der *Lepidolithe* in die beiden Senarmont'schen Abtheilungen der zweiaxigen Glimmer, je nachdem die optische Axenebene der längeren oder der kürzeren Diagonale des rhombischen Prismas parallel läuft. Zur ersteren Abtheilung gehören alle *eisenfreien* Lepidolithe, die also vor dem Löthrohre ein wasserhelles Glas geben (Mursinsk, Paris in Maine, Chursdorf bei Penig, Rozena, Elba), zur zweiten alle *eisenhaltigen*, die entweder ein dunkeles magnetisches oder doch ein graues Glas geben. Die letzteren sind stets *manganhaltig*. Zu den eisenhalti-

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 337; Jahrb. Min. 1870, 226. — (2) Berl. Acad. Ber. 1869, 339; Pogg. Ann. CXXXVIII, 177; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 252; Jahrb. Min. 1870, 101. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 360; Jahrb. Min. 1870, 232.

Glimmer. gen Lepidolithen zählen aufser bestimmten Varietäten von Mursinsk namentlich die von Zinnwald.

S. Haughton (1) analysirte weifsen (A) und schwarzen (B) *Glimmer* aus dem Granite von Cornwall (Tremearne und Coron Bosavern bei St. Just); der letztere ist der häufigere Bestandtheil :

	SiO_2	$SiFl_2$	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	Summe
A	47,60	5,68	27,20	5,20	—	1,20	0,45	Spur	10,48	0,72	1,14	99,67
B	39,92	3,04	22,88	15,02	2,32	1,40	0,68	1,07	9,76	0,99	1,71	98,79

Aspidolith. *Aspidolith* nennt v. Kobell (2) einen rhombischen olivengrünen Glimmer, der in oval-tafelförmigen convexen Zwillingskrystallen im Chlorit des Zillerthales vorkommt, sich beim Erhitzen unter Krümmen aufbläht und hellgrau und metallisch glänzend wird. HCl zersetzt ihn ziemlich leicht, wobei die Kieselsäure in Schuppen ausgeschieden wird. Härte = 1,5, spec. Gewicht = 2,72 :

SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	NaO	KO	HO	Summe
46,44	10,50	26,30	9,00	4,77	2,52	1,13	100,66

Paragonit. Derselbe (3) erkannte in einem apfelgrünen Mineral aus dem Virgenthal bei Pregratten (Tyrol), dem Nephrit ähnlich und wie dieser verarbeitet, einen Natronglimmer und vereinigt es mit Schaufhäutl's *Paragonit*. Härte = 3, spec. Gew. = 2,9. Erhitzt ohne Aufblähen in dünnen Splittern sich zurundend, von concentrirter Schwefelsäure allmälig zersetzt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	NaO	KO	MgO	HO	Summe
48,00	38,29	0,91	6,70	1,89	0,36	2,51	98,66

Talkglimmer. A. Müller (4) publicirt eine Analyse des sog. *Talkglimmers* aus den krystallinischen Schiefern aus dem Felli-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (2) Münch. Sitzungsber. 1869, I, 364; J. pr. Chem. CVII, 165; Chem. News XX, 119; Jahrb. Min. 1869, 745. — (3) Münch. Sitzungsber. 1869, I, 366; J. pr. Chem. CVII, 167; Chem. News XX, 119; Jahrb. Min. 1869, 748. — (4) Verh. der naturforsch. Ges. in Basel V, 242; vgl. Jahresber. f. 1867, 1024.

thale, von F. Goppelsröder ausgeführt. Das blafsgrüne schuppige Mineral gab bei 130° 0,18 HO ab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO, NaO	Summe
65,28	22,09	4,87	1,21	3,58	0,59	2,41	99,98.

Sericit.

K. A. Lossen (1) bricht eine Lanze für die specifische Selbstständigkeit des *Sericits*, die von Scharff (2) in Zweifel gezogen worden war.

S. P. Sharples (3) untersuchte in Gemeinschaft mit C. W. Röpper die *glimmerartigen* Mineralien, die in Begleitung von Diaspor und Corund bei Newlin, Chester Co., Pennsylvania vorkommen. 1. (Mittel aus fünf Analysen) nennt Lea *Emerylith,* Dana *Margarit,* nach Sharples ist es *Damourit.* 2. *Pattersonit,* sehr selten auf dem Lesleyit aufsitzend, Spur von Lithion (Mittel aus zwei Analysen). 3. ist Lea's *Lesleyit,* und zwar a) die weifse Varietät, mit Spuren von Lithion (Mittel aus vier Analysen); b) die rothe, im Mittel aus drei Analysen. Die beiden letzten Analysen wurden von J. L. Smith (4) als mit unreinem Material ausgeführt angegriffen und der *Lesleyit* nach der Analyse 4. mit dem von Ihm *Ephesit* (Analyse unter 5.) genannten Margarit der Smirgellager Kleinasiens vereinigt :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe	Spec. Gew.
1.	43,56	38,16	Spur	—	Spur	Spur	10,81	5,64	98,17	2,87
2.	30,20	20,55	14,88	—	1,28	Spur	11,35	11,73	99,99 *)	—
3a.	33,59	55,41	Spur	—	Spur	Spur	7,43	4,30	100,73	3,208
b.	47,00	33,27	2,84	—	—	—	9,97	6,71	99,79	2,87
4.	31,18	55,00	—	0,45	—	1,20	7,28	4,80	99,91	—
5.	30,70	55,67	—	2,55	—	5,52	1,10	4,91	100,45	—

*) Die Summe entspricht nicht den Partialwerthen.

Wasserhaltige Silicate. Serpentin.

Versuche mit *Serpentin* von Pennsylvanien bestimmen C. Rammelsberg (5), dem Serpentin unter Annahme

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 333. — (2) Jahrb. Min. 1868, 309. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 319; Chem. News XX, 82; Jahrb. Min. 1870, 227. — (4) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 254; Chem. News XX, 213; Jahrb. Min. 1870, 227. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 97.

der Hälfte seines Wassers als Constitutionswasser die Formel $H_2Mg_3Si_2\Theta_8 +$ aq. zu geben, so dafs also die Umbildung aus Chrysolith durch Ersetzen von 1 Mg durch 2H und Aufnahme von 1 aq. erfolgen würde. Auch den *Thon* betrachtet Er als Singulosilicat der Formel $H_2Al_2Si_2\Theta_8 +$ aq.

Kaolin. Daubrée (1) beschreibt die Lagerstätte des *Kaolins* von La Lizolle und Echassières, Dép. Allier, Frankreich, der durch Zersetzung eines Gneifses entstanden ist, sehr viel Quarz, bis $^1/_{10}$ pro Mille Zinnstein, sowie etwas mehr Pyrolusit, beide in Körnern enthält.

Nontronit. T. E. Thorpe (2) analysirte *Nontronit* von Heppenheim an der Bergstrafse und fand in guter Uebereinstimmung mit der Formel $Fe_2O_3, 3SiO_2 + 5HO$:

SiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
40,30	36,44	Spur	2,68	20,98	100,40

Hisingerit. Ein amorphes braunes Mineral von Lostwithiel, Cornwall, rechnet Church (3) vorläufig zum *Hisingerit*. Härte = 2,75, spec. Gewicht = 1,74. Nach dem Mittel aus drei Analysen besteht es aus

Fe_2O_3	SiO_2	HO	Summe
52,94	36,14	10,49	99,57

neben 0,82 PO_5 und Spuren von MgO. Er glaubt ihm die Formel $Fe_2O_3, 2SiO_2 + 2HO$ geben zu müssen.

Hydrotachylyt. Th. Petersen (4) trennt unter dem Namen *Hydrotachylyt* vom Tachylyt ein Mineral, das nesterförmig im Basalte von Rofsdorf bei Darmstadt auftritt. Farbe bouteillengrün bis schwarz, bei beginnender Verwitterung bräunlich, fettartiger Glanz, auf den Absonderungsflächen schwacher Glasglanz, Bruch muschelig. Härte = 3,5, spec. Gewicht = 2,130. Unter Aufblähen schmilzt das

(1) Compt. rend. LXVIII, 1135. — (2) Chem. Soc. J. [2] VIII, 29 Chem. News XX, 209; Chem. Centr. 1870, 198. — (3) Chem. Soc. J. [2] VIII, 3; Chem. News XX, 149 u. 259; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 719; Chem. Centr. 1870, 99. — (4) Jahrb. Min. 1869, 32; J. pr. Chem. CVI, 73.

ziemlich spröde Mineral zu einem hellen blaſsgrünen Email, das sich mit Kobaltsolution schmutzigblau färbt. Das hellgrüne Pulver wird unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure durch concentrirte Salzsäure leicht zerlegt. Es liegen zwei Analysen vor, die eine (A) von Petersen, die zweite (B) von Senfter :

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	47,02	1,21	18,94	3,56	3,16	0,23	1,80	3,88	4,06	2,49	13,39	99,74
B	48,01	1,05	15,75	5,15	2,94	0,32	1,89	4,25	5,20	2,27	12,42	99,25.

Aus denselben berechnet Petersen die Formel seines neuen Minerals zu $3\,RO, SiO_2 + 2\,R_2O_3, 3\,SiO_2 + 8\,HO$. Vom Tachylyt, mit welchem Petersen Hyalomelan und Sideromelan als bloſse Varietäten vereint, unterscheidet sich der Hydrotachylyt durch seinen wesentlichen Wassergehalt, der bei dem Tachylyt ein bloſs zufälliger ist.

Delessit. Ein dem *Delessit* nahe verwandtes Mineral findet sich nach How (1) in den Hohlräumen des „Trapps" im westlichen Theile Neu-Schottlands, theils dieselben allein erfüllend, theils Zeolithe überziehend. Grün, weich, an den Kanten schmelzend, in HCl theilweise löslich. Er fand :

SiO_2	Fe	Al_2O_3	CaO	MgO	X *)	HO	O u. Verlust
40,53	12,50	6,95	0,52	14,15	2,87	13,10	9,38.

*) Gangmasse.

Das Fe war sowohl als FeO als auch als Fe_2O_3 vorhanden.

Ivigtit. G. Hagemann (2) publicirt mehrere Partialanalysen des *Ivigtits*, welche von den durch Th. D. Rand (3) veröffentlichten abweichen und die Zusammensetzung

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	NaO	KO	HO	Fl	Summe
42,82	27,03	18,06	10,27	1,05	8,93	Spur	98,16

ergeben. Er bezieht das Mineral auf die Formel $3(R_2O_3, 2\,SiO_2) + RO, SiO_2 + HO$, worin $R_2O_3 = Al_2O_3$ und Fe_2O_3, $RO = NaO$ und KO.

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 269. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 133. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1011.

Chamoisit.

Eigene und fremde Analysen des *oolithischen Eisenerzes* von Chrustenic, Böhmen, dem *Chamoisit* nahestehend, publicirt E. Bořicky (1), und zwar dienten als Material zu 1. ausgesuchte möglichst frische Oolithkörner, während 2. bis 4. das gesammte Gestein inclusive Matrix behandeln :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	CO_2	PO_5	S	Summe
1.	23,918	17,485	40,898	0,915	2,758	10,501	2,5	—	—	98,975
2.	10,540	15,725	44,304	3,724	0,937	21,700		2,782	0,322	100,034
3.	10	6,86	43,73	4,17	3,35	26,49		3,71	0,81	99,12
4.	11,45	10,24	41,55	3,39	3,28	27,46		2,17	0,45	99,99.

Fahlunit.

How (2) fand *Fahlunit* im Granit zwischen Windsor und Chester, Neu-Schottland.

Ottrelit.

Laspeyres (3) versucht die empirische Formel des *Ottrelits* mit der des Glimmers in Einklang zu bringen, während G. Rose vor einer Vereinigung mit dem physikalisch so gut characterisirten Glimmer warnt.

Chlorite.

A. Kenngott (4) unterwirft die Analysen des *Tabergits* und *Leuchtenbergits* einer Umrechnung unter Annahme der Zerfällung von Al_2O_3 in AlO, AlO_2 und Vertretung für RO, SiO_2 und zeigt, dafs sich dann beide Mineralien Seiner Chloritformel unterordnen. Eine ähnliche Umrechnung nimmt Er mit der v. Hauer'schen Analyse des *Pseudophits* und den Analysen des *Corundophyllits* vor.

Chabasit.

C. Rammelsberg (5) analysirte *Chabasit* in drei Varietäten : 1. roth; Neu-Schottland; 2. farblos von Aussig und 3. farblos von Osteröe, Faröer :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	HO	Summe
1.	54,13	16,74	7,92	0,98	0,71	20,24	100,72
2.	50,00	17,15	10,39	2,09	—	22,10	101,37
3.	51,11	16,75	9,44	0,86	0,74	22,23	101,13.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 599. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVII, 270. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 487; Jahrb. Min. 1869, 339. — (4) Jahrb. Min. 1869, 202, 343, 466. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 84.

Controlanalysen gaben für 1. 54,51, für 2. 49,28 pC. SiO_2. Die Discussion dieser und der älteren Analysen im Zusammenhalte mit der Thatsache, die Seine Versuche an diesen Varietäten bestätigen, dafs der Chabasit alles bis 300° verlorene HO wieder aufnimmt, veranlafst Ihn unter der Annahme der Vertretung des einwerthigen Kaliums durch den Wasserstoff des stärker gebundenen Wassers (1), dem Chabasit die Formel $R_2CaAl_2Si_5\Theta_{15} + 6 aq.$ zu geben, worin $R = {}^7/_8 H + {}^1/_8 K$ ist.

Stilbit. Derselbe (2) berichtigt und vervollständigt Seine Analyse des *Heulandits* von Irland (3) :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
58,01	16,50	8,30	1,73	16,06	100,60
58,73	17,21	8,13	nicht	bestimmt.	

Da nach Damour's Versuchen von dem Wasserverlust bei 190° 10,2 pC. wieder aufgenommen werden, so giebt Rammelsberg ihm die Formel $H_4CaAl_2Si_6\Theta_{18} + 3 aq.$

Unter Ausnutzung ähnlicher Versuche und Anwendung gleicher Principien resultiren folgende Formeln :

Brewsterit $H_4RAl_2Si_6\Theta_{18} + 3 aq.$, worin $R = {}^1/_3 Ba + {}^2/_3 Sr.$

Desmin $H_4CaAl_2Si_6\Theta_{18} + 4 aq.$

Das Wasser des *Mesotyps* und *Scolecits* ist dagegen in ganzer Summe als Krystallwasser anzusehen.

Laumontit. In einer von Zellen und Höhlungen durchschwärmten Bleiglanzmasse, die zugleich mit den oben erwähnten grofsen Rauchtopasen in einer Krystallgrotte des Tiefengletschers (Kanton Uri) gefunden wurde, fand R. von Fellenberg-Rivier (4) neben Gelbbleierz, Weifsbleierz und Leadhillit *Laumontit.* Die Analyse ergab die Zusammensetzung A, nach Abzug der Beimengungen B :

	PbO, MO_3	PbO, CO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
A	3,87	5,77	1,20	45,90	21,60	9,59	12,45	100,38
B	—	—	—	51,26	24,12	10,71	13,90	100,00.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1004 und eine erweiterte Abhandlung a. a. O. 106. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 93. — (3) Handb. d. Mineralchemie 826, Nr. 3a. — (4) Mittheil. d. naturforsch. Ges. in Bern 1868, 154; Jahrb. Min. 1869, 373.

Epistilbit.

W e b s k y (1) beschreibt die Zeolithe, die dem Mandelstein des Finkenhübels bei Glatz, Schlesien, entstammen, und zwar aufser den bekannten *(Laumontit, Heulandit* und *Desmin)* noch *Harmotom, Chabasit* und *Epistilbit*. Die Differenzen, welche Seine Winkelmessungen an letzterem gegen die von G. R o s e gefundenen ergeben, hält Er nur für Beobachtungsfehler. Gegen eine Vereinigung mit Heulandit spricht Er Sich wegen characteristischer Verschiedenheit beider in diesem gemeinschaftlichen Vorkommen aus.

R. H o f f m a n n (2) analysirte drei *Silicate* von Raspenan, Böhmen, die im engsten Zusammenhang mit dem Vorkommen von Eozoon stehen :

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
A	53,388	10,521	11,127	10,091	1,048	1,373	2,094	10,991	100,633
B	36,425	32,944	—	20,140	0,678	2,721		7,092	100,000
C	52,677	1,260	30,414	1,011	—	1,900	0,223	11,865	99,690

A bildet das Versteinerungsmittel des Inhalts von Eozoonschalen. H o f f m a n n giebt ihm die Formel :

$$4\,(RO,\ SiO_2) + Al_2O_3,\ 3\,SiO_2 + 5\,HO.$$

B mit einem spec. Gew. = 2,687 steht physikalisch und chemisch dem Iberit, also einem Zersetzungsproducte des Cordierits nahe und bildet im Wechsel mit C die concentrischen Lagen der Umhüllung des Eozoonriffes, so wie für sich Adern in der Centralzone derselben. C, stets von einem Magnesit (siehe daselbst) innig durchdrungen, ist ein dem Pikrosmin ähnliches Mineral lichtgrün, durchscheinend vom spec. Gewicht = 2,56. B und C betrachtet H o f f m a n n als Spaltungsproducte aus A.

Silicate mit Titanaten, Boraten u. s. w. Sphen.

v. Z e p h a r o v i c h (3) wies durch erneute Untersuchung der von H e s s e n b e r g gemessenen *Sphene* vom Rothen-

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 100. — (2) J. pr. Chem. CVI, 358. In die Analyse C hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, da Summe und Posten sich nicht entsprechen. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 815.

kopf im Zillerthale nach, dafs der für diese Zwillinge von Hessenberg (1) angenommene Hemimorphismus eben so wenig existire, als ein besonderes für diesen Fundort characteristisches Zwillingsgesetz.

Turmalin.

C. Rammelsberg (2) ist bei den Versuchen, eine Formel für *Turmalin* aufzustellen, zu den Resultaten gekommen : 1) directe Fluorbestimmungen beweisen, dafs nicht der gesammte Glühverlust (im Mittel 3 pC.) Fluorkiesel ist, sondern theilweise Wasser (im Mittel 2 pC.) neben 0,54 pC. Fl. 2) Das Eisen tritt in den Turmalinen nur als FeO, nicht als Fe_2O_3 auf. 3) Eine directe Bestimmung der Borsäure giebt 10 pC., während die früher übliche aus dem Verluste oft nur 7 pC. ergab. Unter Anwendung der von Ihm eingeführten Anschauung des Wassergehalts (3) und der verschiedenen Werthigkeit der Elemente gelang es Ihm, 32 Turmaline unter dem einfachen Gesetze zu vereinen : die Turmaline sind Drittelsilicate, ihre Grundverbindungen die Silicate :

$$\overset{I}{R}_6SiO_5 \qquad \overset{II}{R}_3SiO_5 \qquad \overset{VI}{R}_2SiO_5,$$

worin H, K, Na, Li und Fl die einwerthigen, Mg, Ca, Mn, Fe und O die zweiwerthigen, Si das vierwerthige, B und Al die drei- und sechswerthigen Elemente sind.

Das wechselnde Atomverhältnifs der $\overset{I}{R}$, $\overset{II}{R}$ und $\overset{VI}{R}_2$ bestimmt die Abtheilungen, der isomorphe Austausch der gleichwerthigen Elemente unter einander die einzelnen Glieder der Abtheilungen. So sind die meisten der untersuchten Turmaline (25) auf das Verhältnifs $Al_2 : Si = 1 : 2$ zurückzuführen mit 30 bis 32 pC. Thonerde. Sie bestehen aus den Drittelsilicaten :

$$\overset{I}{R}_3Al_2BSi_2O_{10} \quad \text{und} \quad \overset{II}{R}_3Al_4B_2Si_4O_{20}.$$

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1012. — (2) Berl. Acad. Ber. 1869, 604; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 349; J. pr. Chem. CVIII, 173; Zeitschr. Chem. XII, 568; Chem. News XX, 177. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1004; seitdem ausführlicher erschienen in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 106.

Turmalin. Zwischen diesen beiden ist wiederum das Verhältnifs 1 : 1 oder $\overset{II}{R} : Al_2 = 1 : 1$ das häufigste (21 Fälle), bei vier anderen wird dasselbe 5 : 2, d. i. $\overset{II}{R} : Al_2 = 2 : 3$. Die Turmaline der zweiten Abtheilung sind auf das Verhältnifs $Al_2 : Si = 2 : 3$ mit 42 bis 44 pC. Thonerde zurückzuführen. Die beiden Drittelsilicate

$$\overset{I}{R}_6 Al_{12} B_4 Si_9 O_{45} \quad \text{und} \quad \overset{II}{R}_3 Al_{12} B_4 Si_9 O_{45}$$

sind nach den Verhältnissen 2 : 1, 5 : 1 und 11 : 1, d. h. $\overset{II}{R} : Al_2 = 1 : 6$; 1 : 12; 1 : 24 verbunden. Der blafsgrüne Turmalin von Elba, der rothe von Schaitansk sind Beispiele für das erste, Rozena und Paris für das zweite, der blafsrothe und der farblose von Elba für das dritte Verhältnifs. Der dunkelgrüne Turmalin aus Brasilien und von Chesterfield zeigen ein intermediäres Verhältnifs von $Al_2 : Si$ neben einem Gehalte von 6 pC. FeO. Rammelsberg betrachtet sie als isomorphe Mischungen der beiden typischen Abtheilungen.

An neuen Analysen enthält die Arbeit die folgenden. I. Schwarzer Turmalin von Dekalb, S. Lawrence County, New-York. II. Schwarz, blau durchscheinend von Krumbach, Steiermark. III. Goshen Massaschusets, schwarz, blau durchscheinend. IV. Elba, schwarz, bräunlich durchscheinend auf feinkörnigen Granit aufgewachsen. V. S. Pietro, Elba, theils bräunlich, theils grünlich durchscheinend.

	HO	KO	NaO	LiO	CaO	MgO	MnO	FeO	Al_2O_3	BO_3	SiO_2	Fl	Spec. Gew.
I.	2,48	0,30	2,04	—	—	3,49	0,51	12,55	31,86	9,70*)	37,07	0,31	3,195
II.	2,34	0,46	1,43	—	0,40	2,32	1,50	12,82	32,21	10,27*)	36,25	0,64	3,163
III.	2,21	0,40	1,75	0,84	—	0,63	1,25	11,95	33,35	10,65	36,22	0,82	3,203
IV.	2,29	0,25	2,19	—	0,74	6,77	0,58	9,93	30,02	9,03*)	38,20	0,15	3,059
V.	1,90	0,75	2,30	0,32	—	1,68	1,87	10,52	34,15	9,37*)	37,14	0,47	—

*) Indirect bestimmt.

Axinit. Ferner unterwarf Er (1) den *Axinit* von Oisans einer neuen Untersuchung und fand :

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 689.

KO	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	BO_3	SiO_2	X*)	Summe
0,11	1,78	20,19	2,62	6,78	2,80	16,33	5,61	43,46	1,45	101,08.

*) Glühverlust.

Unter Annahme des Glühverlustes als Constitutionswasser kommt Er zu der Formel $(H\overset{II}{R}_3\overset{VI}{R}_2BSi_4)\Theta_{16}$, wenn $3\overset{II}{R} = 2\,Ca + (Fe_{1/2}Mn_{1/4}Mg_{1/4})$ und $\overset{VI}{R} = Fe_{1/16}Al_{15/16}$.

Cyanochalcit. *Cyanochalcit* nennt R. Hermann (1) ein Mineral von Nishny-Tagilsk, dem Er die Formel $4\,CuO, PO_5 + 9(CuO, SiO_2) + 19\,HO$ giebt :

	SiO_2	PO_5	CuO	HO
gefunden	26,90	6,95	49,63	16,52
berechnet	26,77	6,89	49,82	16,52.

Es findet sich auf zersetztem Diorit in dünnen Lagen mit Phosphorchalcit wechsellagernd. Derb, spröde, schimmernd bis matt, kantendurchscheinend, himmelblau. Härte = 4,5. Spec. Gew. = 2,79. Beim Erhitzen unter Verlust von HO sich schwärzend, durch HCl leicht unter Abscheidung pulverförmiger SiO_2 zersetzbar.

Hauyn. A. Kenngott (2) versucht in die verschiedenen *Hauyn*analysen eine Uebereinstimmung zu bringen, welche keine isomorphe Vertretung zwischen NaO und CaO als den Principien der neueren Chemie widersprechend voraussetzt. Er benutzt zur Erklärung der Differenzen die Erscheinung, dafs Wasser aus Hauynpulver eine Substanz auszieht, die beim Verdunsten des Wassers Kryställchen bildet und von Ihm für schwefels. Natron gehalten wird. Indem Er einen gleichen Procefs in der Natur voraussetzt, nimmt Er an, dafs alle Analysen mit Substanz vorgenommen wurden, welche NaO und SO_3 bereits verloren hatten. Er ergänzt deshalb das NaO auf 1 Aeq. gegen $2\,SiO_2$ und fügt der gefundenen Menge SO_3 eine diesem zugerechneten NaO entsprechende Menge bei. So umge-

(1) J. pr. Chem. CVI, 65; Chem. News XIX, 287; Jahrb. Min. 1869, 579. — (2) J. pr. Chem. CVI, 363; Jahrb. Min. 1869, 329; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 177.

rechnet gaben die vier besten Analysen sehr nahe das Verhältnifs $2 SiO_2$, $1 Al_2O_3$, $1 NaO$, $^2/_3 CaO$, $^2/_3 SO_3$, woraus man die Formel $3(NaO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2) + 2(CaO, SO_3)$ für den Hauyn aufstellen kann.

Lasurstein. G. vom Rath (1) beschreibt krystallisirten *Lasurstein* (∞O) auf einer Kluftfläche in erdigem Lasursteine von der Somma des Vesuvs.

Helvin. N. von Kokscharow (2) beschreibt *Helvin* 1. in derben kugeligen Massen bis kopfgrofs von Miask, Ilmengebirge, spec. Gew. = 3,333; 2. von Lupiko, Finnland, in Krystallen, $\frac{2O2}{2}$, bis über einen Zoll grofs, spec. Gew. = 3,23 bis 3,37. N. Teich lieferte von jedem Fundorte zwei Analysen :

	SiO_2	BeO	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	S	HO	Summe
1.	32,57	13,57	0,75	15,03	35,51	—	—	—	—	97,43
	32,42	13,46	0,78	15,21	35,31	—	—	5,77	—	102,95
2.	30,81	10,51	—	10,37	37,87	4,03	0,69	5,95	0,22	99,95
	30,38	10,40	—	10,37	37,90	4,10	0,66	—	0,22	94,03

Humit. G. vom Rath (3) beschreibt *Humit*krystalle in Drusen aus einem Auswürfling vom Vesuv, aus Kalk mit streifenweise eingestreutem Periklas bestehend. Die Krystalle sind Zwillinge und Drillinge ohne Andeutung hemiëdrischer Flächen und das Axenverhältnifs ist 1 : 0,345 : 0,318. Die Stellung nimmt Er so, dafs Scacchi's 0P bei Ihm $\infty\bar{P}\infty$ wird, um den hexagonalen Typus der Zwillinge zur Geltung zu bringen, unter welcher Voraussetzung $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}3$, ∞P, $^7/_2\breve{P}7$, $^5/_2\breve{P}5$, $^3/_2\bar{P}3$ und $2\bar{P}\infty$ beobachtet wurden. In Bezug auf das Löthrohrverhalten wird mitgetheilt, dafs das Mineral in kleine Theilchen zerspringt, die mit grofser Gewalt fortgeschleudert werden.

Topas. Ueber *Topas*krystalle berichtet C. Zerrenner (4),

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 491. — (2) Aus Materialien zur Mineralogie Rufslands in Jahrb. Min. 1869, 744. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 515. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. XXVIII, 23; Jahrb. Min. 1870, 230.

sowie R. Blum (1) über einen solchen mit stark entwickeltem 4P̆∞.

Titanate. Titaneisen.

Domeyko (2) fand, dafs die grofsartigen Ablagerungen von *Titaneisen* die an der Westküste Süd-Amerikas auftreten, Mengungen zweier Varietäten, einer *magnetischen* (a) und einer *unmagnetischen* (b) darstellen. Stets ist Quarz beigemengt (bei A 15 pC., bei B 8 bis 9 pC.), sowie eine Spur von SnO_2 nachweisbar. A von Papudo, N. von Valparaiso. B von Punta Arenas an der Magelhaensstrafse :

	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO
A a	2,9	28,0	69,4	Spur	Spur
b	40,87	33,80	24,85	0,48	—
B a	19,2	29,7	49,7	0,9	1,0
b	22,8	15,8	61,5	—	—

Die Quelle des Sandes sucht Er in einem Syenit-Granit, der beim Schlemmen 2,18 pC. magnetisches und 1,75 pC. unmagnetisches, sehr unreines metallisches Pulver ergab. Das letztere bestand aus 82,9 pC. Silicaten und Quarz, 3,2 TiO_2 und 11,9 Fe, als Fe_2O_3 gewogen.

Tantalate und Niobate. Tantalit

Bei Gelegenheit einer eingehenden Besprechung der Constitution der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen publicirt Rammelsberg (3) die Analyse eines *Tantalits* von Skogböle, Kirchspiel Kimito in Finnland, vom spec. Gew. = 7,27 :

Ta_2O_5	Nb_2O_5	SnO_2	TiO_2	FeO MnO	Summe
69,97	10,86	2,94	1,40	14,83	100,00.

Im schwarzen *Yttrotantalit* von Ytterby fand Er :

Ta_2O_5	Nb_2O_5	YO	CaO	FeO	UO	MgO	HO	Summe
45,30	14,08	21,18	5,46	4,88	3,09	0,40	4,86	99,25

nebst Spuren von Titan und Wolfram, der Formel 3 RO, $(Ta, Nb)_2O_5 + 2HO$ entsprechend und zwar Nb : Ta = 1 : 2.

(1) Jahrb. Min. 1869, 721. — (2) Ann. Min. [6] XVI, 540. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 87 u. 216; Zeitschr. Chem. XII, 442; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 555.

Der *Pynochlor* von Miask besteht nach Ihm im Mittel aus vier Analysen außer Fl und bei Annahme des Th als Thorsäure ThO_2 aus :

Nb_2O_5	TiO_2	ThO_2	CeO	CaO	MgO	FeO	NaO	HO
53,19	10,47	7,56	7,00	14,21	0,25	1,84	5,01	0,70

mit Spuren von La, Di, Mn, vielleicht auch Ta. Wahrscheinlich ist die Formel : $RO, Nb_2O_5 + RO(Ti, Th)O_2 + NaFl$.

Euxenit.

Als Mittel aus drei von Behrend angestellten Analysen publicirt Er (1) ferner die folgende Zusammensetzung des *Euxenits* von Eydland bei Lindesnäs in Norwegen :

Nb_2O_5	TiO_2	UO	YO	CeO	FeO	CaO	HO	Summe
31,98	19,17	19,52	18,23	2,84	4,77	1,19	2,40	100,10.

Spec. Gew. = 5,103, vor dem Löthrohr unschmelzbar. Der Hauptinhalt Seiner Abhandlung ist eine kritische Geschichte der Niob- und Tantalverbindungen.

Fergusonit.

R. Hermann (2) publicirt die nachfolgende Analyse des *Fergusonits* von Hampemyr bei Arendal, worin NbO_2 und IlO_2 die von Ihm angenommene niobige Niobsäure und ilmenige Ilmensäure (3) bezeichnen :

NbO_2	IlO_2	SnO_2	TiO_2	ZrO_2	ThO	CeO	YO	UO	FeO	CaO	HO	Summe
29,56	13,82	0,06	0,67	4,02	3,44	0,77	37,15	3,43	1,43	1,90	3,75	100,00

nebst Spuren von Manganoxydul und Bleioxyd. Unter Annahme des Wassers als accessorisch giebt Er dem Mineral die Formel $2RO, RO_2$ mit dem Verhältniſs $2NbO_2 : 1IlO_2$. Härte = 6. Spec. Gew. = 5,31.

Samarskit.

Im *Samarskit* nimmt Er (4) eine eigene Metallsäure an, in der folgenden Analyse mit X aufgeführt, die in mehreren Reactionen von den Niobverbindungen abweicht:

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. I, 224; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 561. — (2) J. pr. Chem. CVII, 129; Bull. de la soc. imp. des Naturalistes de Moscou 1869, 411; Chem. News XX, 119; Jahrb. Min. 1870, 629. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 216; f. 1865, 209. — (4) J. pr. Chem. CVII, 139; Chem. News XX, 119.

SnO_2	TiO_2	Ta_2O_5	IlO_2	X	ThO	YO	UO	FeO	MgO	Summe
0,35	4,94	3,40	24,57	26,61	4,47	14,00	10,58	10,70	0,34	99,96.

Molybdate. Gelbbleierz.

R. von Fellenberg-Riiver (1) beschreibt *Gelbbleierz* in Höhlungen eines in einer Krystallgrotte am Tiefengletscher (Canton Uri) aufgefundenen Bleiglanzes.

Vanadinate. Descloizit.

Das von J. L. Smith (2) für *Descloizit* erklärte Mineral von der Wheatly mine bei Phoenixville, Pennsylvania, ist nach Descloizeaux auch krystallographisch vermuthlich identisch mit demselben, indem die rhombischen Tafeln nahestehende Winkel erkennen lassen.

Wolframiate. Scheelit.

Stelzner (3) beschreibt grofse *Scheelit*krystalle aus einem Gange im Marmor des Fürstenbergs bei Schwarzenberg. Das spec. Gew. fand Er zu 6,02.

Domeyko (4) analysirte *Scheelmineralien* von Santiago, Chile, die theils einen kupferhaltigen Scheelit (D), theils ein schwefels. Kupferoxyd (A bis C) darstellen. Das letztere bildet amorphe Krusten um Kerne des ersteren Minerals, ist amorph gelblichgrün, schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu einer schwarzen Kugel und wird von NO_5 selbst in der Kälte unter Abscheidung eines gelben Pulvers intensiv grün gelöst. Auch reiner Scheelit findet sich auf demselben Gang.

	WO_3	CuO	CaO	Fe_2O_3	HO	SiO_3	Summe
A	55,7	?	2,1	4,2	4,5	2,4	?
B	56,48	30,68	2,00	2,58	4,62	3,87	100,13
C	55,54	28,15	1,00	3,62	4,62	6,00	99,03
D	76,00 *)	5,10	15,25	1,55	1,70	0,40	100,00.

*) Aus der Differenz bestimmt.

Wolfram.

Optische Untersuchungen der pelluciden Krystalle von Bayewka bei Katharinenburg haben Descloizeaux (5) in den Stand gesetzt, Seine schon 1850 aufgestellte Be-

(1) Mitth. d. Naturforsch. Ges. zu Bern 1868, 154; Jahrb. Min. 1869, 374. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 137; vgl. Jahresber. f. 1855, 964. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 209; Jahrb. Min. 1869, 745. — (4) Ann. Min. [6] XVI, 537. — (5) Compt. rend. LXIX, 868; Sill. Am. J. [2] XLVIII, 137; Jahrb. Min. 1870, 228.

hauptung, der *Wolfram* krystallisire im monoklinen System, neu zu begründen. Eine Revision der Winkel gab für C 90°38', für ∞P 100°37', für $-{}^1/_2$P∞ 61°54'. Nach Koulibine's Analyse gehört der untersuchte Wolfram vom spec. Gew. 7,357 zum *Hübnerit*, denn er besteht aus :

WO_3	MnO	FeO	CaO	SiO_2	Summe
74,32	20,90	2,11	1,30	0,28	98,91.

Eine *Wolfram*-Varietät (wohl Breithaupt's *Megabasit*) von Schlaggenwald, Altenberg und Schmiedeberg in Sachsen, in dünnen brettartigen Krystallen mit vorwaltendem Orthopinakoïde, sowie *Ferberit*-Krystalle aus der Sierra Almagrera, Spanien, beschreibt C. Zerrenner (1).

Phosphate. Triplit.

Zschau (2) gibt für *Triplit* den neuen Fundort Geyer, Sachsen, an, wo er sich körnig in grobkrystallinischem Granit findet.

Vivianit.

G. vom Rath (3) corrigirte als Resultat zahlreicher Messungen an *Vivianit*-Krystallen aus Cornwall, Devonshire, Dép. de l'Allier und Dép. de l'Aveyron, die üblichen Angaben der Winkel dieser Species zu folgenden Grundelementen :

a : b : c = 0,74980 : 1 : 0,701657. ∟ ac = 104°26'; ∞P = 108°2' und P = 120°26'.

Er giebt ein Verzeichnifs der von Ihm und Descloizeaux beobachteten Flächen und hält auch die für *Kobaltblüthe* gewöhnlich angegebenen Winkel für falsch und nach den durch Seine Arbeit für Vivianit festgestellten zu corrigiren.

Apatit.

A. Knop (4) beschreibt *Apatit* aus dem körnigen Kalk von Schelingen, Kaiserstuhlgebirge. Er fand in

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 60 u. 429; Jahrb. Min. 1870, 230. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 209. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 405; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1868, 27; Jahrb. Min. 1869, 575. — (4) Jahrb. Min. 1869, 738.

dem Kalke 0,197 bis 2,55 pC. Phosphorsäure, 0,48 bis 6,22 pC. Apatit entsprechend.

Apatit.

C. U. Shepard (1) analysirte die an *Phosphaten* reichen Concretionen, die sich in verschieden mächtigen Lagern, von Wallnufsgröfse bis zu mehreren Hunderten von Pfunden schwer mit nur wenig Mergel in Südcarolina finden. 1. Vom Cooper River. 2. Bei Goose creek. 3. Vom Ashley River. 4. Vom Stono River. 5. Vom Edisto River. 6. und 7. Vom Ashepoo River. 8. Vom St. Helena Sund.

	PO_5	SO_3	CO_2	CaO	Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO	HO[1])	X[2])	Y[3])	Sp. Gew.
1.	25,28	1,8	4,0	nicht best.	5,92	1,8	4,58	15,7	2,44
2.	26,17	1,5	3,54	nicht best.	nicht bestimmt	3,04	6,03	12,18	2,03
3.	24,95	2,4	2,55	35,71	15,01	9,15		11,67	1,94
4.	27,24	2,3	4,6	nicht best.	5,6	7,5		11,27	2,19
5.	30,17	1,9	3,5	nicht best.	7,6	7,3		15,0	2,28
6.	29,84	2,6	5,5	nicht best.	6,0	0,8	5,05	10,5	2,54
7.	27,55	2,57	6,62	nicht best.	8,3	8,03		4,0	2,49
8.	28,9	2,15	3,87	38,58	17,4[4])	0,87	7,78	—	2,7.

[1]) Bei 100°. — [2]) Wasser und organische Substanz bei gelindem Rothglühen. — [3]) Sand. — [4]) Incl. Sand. Alle Proben enthielten aufserdem Spuren von Cl, Fl und Na.

Kosmann (2) glaubt die Selbstständigkeit der Species *Staffelit* (3) bezweifeln zu müssen und hält sie für verunreinigten Apatit, die von Sandberger an ihr beobachteten Rhomboëder als zum Kalkspath gehörig. Deutliche *Apatit*krystalle von Offheim in hexagonalen Tafeln, die auf dem Staffelit aufsitzen, lieferten Ihm folgende Zusammensetzung :

Staffelit.

CaO	MgO	PO_5	Ca	Fl	Summe
48,23	0,36	41,19	4,76	4,52	99,02.

Ueber die Genesis der betreffenden Lagerstätten berichtet H. Heymann (4).

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 354; Chem. News XX, 82. — (2) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 44; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 795; Jahrb. Min. 1870, 105. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 1002. — (4) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. 1869, 222; Jahrb. Min. 1870, 493.

Staffelit.

*Phosphat*concretionen aus Kreideschichten in Russisch-Podolien analysirten T. Hoff (1) und E. Glasll (2). Mit Uebergehung der ersteren Analyse, die an Unwahrscheinlichkeit leidet, reproduciren wir unter A. nur die letztere; sie ergab neben Spuren von Cl und F Werthe, welche mit *Staffelit* nahe übereinstimmen. Spec. Gewicht = 2,984. Die Analyse B. betrifft Steinkerne von Kreideversteinerungen von Chudikovce, Galizien. Auch hier Spuren von Cl und F. Alth, D. Stur, O. von Petrino, v. Eichwald, N. Barbot de Marny begleiten die Analysen mit Notizen über die geologischen Verhältnisse :

	HO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	CO_2	X*)	Summe
A	2,33	4,84		2,12	46,00	1,94	1,50	0,45	34,37	2,81	3,73	100,09
B	4,40	—	3,18	1,17	32,11	2,04	—	—	25,49	6,61	26,88	101,88

*) Rückstand : Thon und SiO_2.

Wavellit.

R. Hermann (3) analysirte einen *Wavellit* von Chester-County und fand :

PO_5	Al_2O_3	HO	Fe_2O_3	HFl
32,70	35,83	28,39	3,08	Spur.

Stalactitischer Ueberzug auf Brauneisenstein. Härte = 3,5; spec. Gew. 2,30. Er macht auf die durch das übereinstimmende Aeufsere bedingte Leichtigkeit der Verwechselung mit Gibbsit aufmerksam, unter welchem Namen Ihm auch das betreffende Mineral zugesandt worden war.

Ein Phosphat von Dehrn, Nassau, bisher für Wavellit gehalten, beschreibt Kosmann (4) als *Kalkwavellit* und deutet die Analyse :

Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	CO_2	Ca	Fl	NaO	KO	SiO_2	HO	Summe
30,29	0,29	16,16	0,12	24,10	2,78	0,19	0,18	3,58	0,89	3,59	17,90	100,04

auf die Formel : $2\,(2\,Al_2O_3, 2\,PO_5, 9\,HO) + 8\,(Al_2O_3, 3\,HO) + 3\,(3\,CaO, PO_5)$.

(1) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 69; Chem. News XX, 190. — (2) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 52, 66, 104, 156. — (3) J. pr. Chem. CVI, 69; Chem. News XIX, 237; Jahrb. Min. 1869, 579. — (4) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 45; Jahrb. Min. 1870, 105; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 795.

Unter dem Namen *Zepharovichit* trennt E. Bořicky (1) ein Mineral aus den Sandsteinen von Třenic, Böhmen, vom Wavellit, das grünlich-, gelblich- oder graulich-weifs ist, durchscheinend, von muscheligem Bruche, Härte = 5,5, spec. Gew. = 2,384. Die Analysen ergaben :

Zepharovichit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	HO	Summe
1.	5,459	29,768	—	1,071	0,409	35,565	26,703	99,103 *)
2.	6,045	28,44	—	0,543	Spur	37,464	26,57	99,062
3.	0,462	29,602	0,855	1,385	—	37,797	28,983	99,084.

*) Differenz zwischen Summe und Einzelposten.

Unter Annahme der Beimengung von Quarz, Wavellit, Gibbsit und Kalkphosphat giebt Er dem Mineral die Formel $Al_2O_3, PO_5 + 6\,HO$.

C. U. Shepard (2) analysirt ein *Phosphat* von der Insel Redonda, Westindien. Dasselbe ist amorph, dem Allophan ähnlich, mitunter porös durchscheinend bis undurchsichtig, grünlich- oder gelblichweifs, selten mit milchweifsen Flecken. Bruch muschelig oder erdig; die erdigen Varietäten hängen stark an der Zunge. Härte 3,5 bis 4; spec. Gew. 1,90 bis 2,07. Das Mineral enthielt aufser Spuren von SO_3, Na, Cl und Mg :

PO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	SiO_2	CaO	Summe
43,20	14,40	16,60	24,00	1,60	0,57	100,37.

Picit nennt E. Bořicky (3) den Picites resinaceus Breithaupt's, eine Umwandlungsstufe zwischen Barrandit und Kakoxen, dem Pitticit nahestehend und wesentlich aus Fe_2O_3, PO_5 und HO bestehend, von der Grube Hrbek, Böhmen.

Picit.

Olivenit ($\infty P . m\breve{P}n$) und *Würfelerz* finden sich nach F. Sandberger (4) als Zersetzungsproducte schwach ko-

Arseniate. Olivenit, Würfelerz.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 593; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 302; Jahrb. Min. 1870, 229. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 428. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 591; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 302; Jahrb. Min. 1870, 229; vgl. Jahresber. f. 1867, 1000. — (4) Jahrb. Min. 1869, 207.

balthaltigen Fahlerzes auf den Halden der alten Grube Johannissegen bei Gutach, Schwarzwald.

Durangit. G. J. Brush (1) nennt *Durangit* ein orangefarbenes Mineral, das sich mit Zinnstein und Topas bei Durango, Mexico, findet. Erhitzt wird es vorübergehend schwarz, stärker erhitzt liefert es ein gelbes Glas und ein geringes weifses Sublimat unter Anätzung des Glases, auf Kohle die Arsenreaction mit Flüssen Eisen und Mangan. HCl und NO_5 zersetzen es unvollständig, SO_3 gänzlich unter Fluorentwickelung. Wegen der geringen Mengen konnte der Fluorgehalt in den folgenden zwei Analysen nicht bestimmt werden, ist aber relativ bedeutend. Härte = 5; spec. Gew. = 3,95 bis 4,03 :

AsO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO*)	NaO	LiO	Fl
55,10	20,68	4,78	1,30	11,66	0,81	nicht bestimmt
53,22	20,09	5,06	1,28	11,86	0,70	nicht bestimmt

*) Die Oxydationsstufe von Fe und Mn hypothetisch.

Es ist also ein Arseniat mit einem Fluoride, dem Amblygonit unter den Phosphaten entsprechend. J. M. Blake untersuchte die Substanz krystallographisch und fand sie monoklin mit den Flächen ∞P, $\pm 2P$, $-P$, $\infty P\infty$, $4P\infty$, in Winkeln und Typus den Formen des Yttrotitanits nahestehend. Spaltbarkeit nach ∞P unter 110° 10′ (∞P beim Yttrotitanit = 114°).

Nitrate. Salpeter. A. Houzeau (2) liefert einen Beitrag zur Erkenntnifs der *Salpeter*bildung durch seine Analysen der Erden von Tantah, einer Stadt im Nildeta. Die Häuser dieser Stadt werden aus sehr primitiv hergestellten Ziegeln, zu denen der Nilschlamm als Material dient, erbaut und sind deshalb häufigen Einstürzungen ausgesetzt. Da sich der Aegypter regelmäfsig auf derselben Stelle ohne Entfernung des Schuttes einen neuen Palast erbaut, so stehen alle

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 179; Chem. News XX, 213; Jahrb. Min. 1870, 104. — (2) Compt. rend. LXVIII, 821; Zeitschr. Chem. 1869, 366.

Häuser auf einem Hügel von Erde, in welche die festen und flüssigen Excremente vieler Menschen- und Thiergenerationen eingesickert sind. Houzeau hat nun die Zusammensetzung solcher Erden untersucht und einen wesentlichen Unterschied des Zustandes, in welchem der Stickstoff in solchen von älterem und von neuerem Datum auftritt, gefunden bei ziemlicher Gleichheit des Gesammtgehalts an Stickstoff. Die Erden bei 110° getrocknet enthielten :

Salpeter.

	Neuere Erde	Aeltere Erde
Organische Stoffe	9,915	4,308
Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, Magnesia u. Eisenphosphat	84,093	89,605
Chloride	5,147	4,520
Kalksulfat	0,015	0,129
Salpetersäure	0,171	0,949
Ammoniak	0,039 *)	0,365
Stickstoff in organ. Verbindungen	0,620	0,124
	100,000	100,000
Stickstoff überhaupt	0,696	0,670.

*) Im Original steht fälschlich 2,039.

Der Stickstoff war demnach enthalten in der

	als Salpetersäure	Ammoniak	in organ. Verbindungen	Summe
neueren Erde	0,044	0,032	0,620	0,696
älteren „	0,246	0,300	0,124	0,670.

Borate. Boronatrocalcit.

In einem unter dem Namen *Teza* in den Handel kommenden *Hydroborocalcit* (richtiger *Boronatrocalcit*) aus Südamerika fand Graeger (1) im Mittel aus vier Analysen neben 3,76 pC. NaCl, 1,06 pC. NaO, SO_3 und 4,23 pC. Rückstand, die als Verunreinigungen anzusehen sind, die unter A. aufgeführten Mengen der Bestandtheile. Er bezieht dieselben auf die Formel $6(CaO, 2BO_3 + 4HO) + NaO, 2BO_3 + 4HO$, welche die Werthe unter B. an-

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 291; Chem. News XX, 119.

giebt. Rammelsberg hat bekanntlich die Formel $2(CaO, 2BO_3) + NaO, 2BO_3 + 18HO$ aufgestellt :

		CaO	NaO	BO_3	HO	Summe
A	(gef.)	17,03	4,26	52,73	25,98	100,00
B	(ber.)	17,85	3,29	52,07	26,79	100,00.

Sulfate. Baryt.

A. E. Reufs (1) beobachtete an einem *Baryt*krystall von Dufton, England, *Hemimorphismus*, indem das eine Polende, abgesehen von sonstigen sehr untergeordneten Flächen, durch zwei Brachydomen neben dem Makrodoma der Grundreihe, das andere Polende dagegen durch drei Makrodomen und 0P gebildet wurde.

Coelestin.

A. Auerbach (2) publicirt viele Messungen an *Coelestinen.* Er giebt den Krystallen eine Stellung, nach der Naumann's $\breve{P}\infty$ bei ihm ∞P. wird. Die Winkelschwankungen führt Er auf die isomorphe Beimischung von schwefels. Baryt zurück, die Er durch das specifische Gewicht constatirt. Mit dem Gehalt an Baryt wächst der Winkel des $\bar{P}\infty$ und vermindert sich der von $\breve{P}\infty$, wie die folgende Tabelle zeigt, für welche die Naumann'sche Stellung beibehalten wurde :

	Spec. Gew.	$\bar{P}\infty$	$\breve{P}\infty$
Herrengrund, Bex	3,926	75°50′	75°59′44″
Sicilien	3,959	75°56′	75°53′42″
Bristol	3,983	76°1′34″	75°47′40″.

Da sich die Herrengrunder Krystalle nach Aussehen und spec. Gew. als die reinsten darstellen, so sind auch die an ihnen gemessenen Winkel als die für Coelestin characteristischen anzusehen. Neu beobachtet wurden an einem Krystall von Jena die Makrodomen $^2/_5\bar{P}\infty$, $^2/_3\bar{P}\infty$, $^5/_7\bar{P}\infty$ und $^5/_6\bar{P}\infty$.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 623; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 253; Jahrb. Min. 1870, 235. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 549; Jahrb. Min. 1870, 349.

Nähere Nachrichten über das zuerst von Fraas (1) beschriebene Vorkommen von *Coelestin* im Nummulitenkalke Aegyptens geben H. Bauerman und C. Le Neve Foster (2).

Anhydrit.

Künstlichen *Anhydrit* stellte H. Struve (3) durch Eindampfen einer Lösung gebrannten Gypses mit concentrirter SO_3 dar. Das spec. Gew. der auf diesem Wege erhaltenen Krystalle bestimmte Er bei 12 pC. zu 3,028, das des Anhydrits von Aussee zu 2,967, nach dem Glühen zu 2,968. 100 Th. SO_3 von 1,82 spec. Gew. lösten bei gewöhnlicher Temperatur 1,992 künstlichen und 1,953 natürlichen Anhydrit.

Anhydrit aus der Grube Schäfferötz bei Werfen, der zwei Fuſs mächtig in Begleitung von Gyps aufgetreten ist, enthält nach V. von Zepharovich (4):

CaO	SO_3	Fe_2O_3	Spec. Gew.
40,95	58,44	0,42	2,978.

F. Posepny (5) analysirte *Anhydrit*knollen (A.) von *Gyps* (B.) überrindet, die sich von Haselnuſs- bis Wallnuſsgröſse in dem Steinsalz von Vizakna, Siebenbürgen, finden.

	HO	SO_3	Cl	CaO	Spec. Gew.
A	1,20	54,73	0,72	39,37	2,901
B	16,05	46,93	1,50	31,99	2,423.

Es besteht demnach Kern und Rinde aus:

	Kern	Rinde
Gyps	5,71	76,44
Anhydrit	91,09	17,28
Chlornatrium	1,20	2,48
Ueberschüssige Schwefelsäure	0,50	1,25.

Gyps.

Bandförmige *Gyps*stalactiten beschreibt F. Mohr (6)

(1) Aus d. Orient. Stuttgart 1867. — (2) Quart. J. of the geological Society of London XXV, 40; Jahrb. Min. 1870, 104. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 324; Chem. News XX, 59. — (4) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 233. — (5) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 140. — (6) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 174.

aus der Barbarossahöhle am Kyffhäuser. Dieselben enthielten 98,04 pC. Gyps.

E. Reusch (1) unterwarf den *Gyps* derselben Körnerprobe, welche Ihm beim Glimmer die oben geschilderten Resultate gegeben hatte. Alle Gypse lieferten Ihm einen scharfen Sprung parallel dem muscheligen orthodiagonalen Bruch, einige Varietäten (Harz, Montmartre) eine *f*-förmig geschwungene Linie, deren oberes und unteres Ende dem Faserbruch parallel läuft, während das mittlere verbindende Stück mit ihnen einen Winkel von circa 10° bildet.

Polyhalit.

E. Reichardt (2) publicirt zwei von Dreykorn ausgeführte Analysen eines weifsen dichten *Polyhalits* aus dem Kainit und Carnallit von Stafsfurt, vom specifischen Gewichte 2,69 bei 20° (A und B) :

	SO_3	CaO	MgO	KO	NaO	Cl	SiO_2	HO *)	Y **)	Summe
A	52,53	18,92	7,57	7,32	3,69	0,61	—	0,29	8,10	99,03
B	52,15	17,38	7,42	10,73	3,14	1,18	0,12	0,77	6,38	99,27.

Auf Salze berechnet ergeben die Analysen bei Reduction des Natronsalzes zu Kalisalz im Vergleich zu den Werthen der Formel (C) :

	KO, SO_3	CaO, SO_3	MgO, SO_3	MgCl	SiO_2	HO *)	Y **)	Summe
A (gef.)	26,48	45,95	21,81	0,79	—	0,29	8,10	98,92
B (gef.)	28,84	42,49	20,27	1,58	0,12	0,77	6,38	98,80
C (ber.)	28,87	45,16	20,01	—	—	5,96		100,00.

*) Bei 110°. — **) Glühverlust.

Kainit.

P. Groth (3) untersuchte den von A. Frank (4) analysirten *Kainit* krystallographisch. Die monoklinen Krystalle lassen aufser dem vorwaltenden 0P noch ± P, ∞P∞, ∞P∞, ∞P, + P$^1/_3$, − 2P∞ erkennen. Das Achsenverhältnifs ist : Klinodiagonale : Orthodiagonale : Hauptachse = 1,219 : 1 : 0,586, C = 85°5,6′. Die Spaltbarkeit ist

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 135. — (2) Jahrb. Min. 1869, 325; Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 11. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 442. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1019.

nach dem Grade der Vollkommenheit geordnet $\infty P \infty$, ∞P und $\infty P \infty$. Doppelbrechung nicht stark negativ.

Simonyit. Tschermak (1) nennt *Simonyit* ein mit Steinsalz und Anhydrit in Hallstadt vorkommendes Mineral der Zusammensetzung $MgO, SO_3 + NaOSO_3 + 4HO$. Es bildet bläulichgrüne Lagen und in Drusen kleine, oft farblose Krystalle, die nach A. Brezina monoklin sind mit den Achsenverhältnissen a : b : c = 1 : 0,7458 : 0,5041, ac = 78°31′. Der Umstand, dafs das Mineral bei 100° nur einen Theil seines Wassers abgiebt, der Astrakanit aber alles, bestimmt Tschermak, es von diesem zu trennen. Das Mineral verwandelt sich beim gelinden Erhitzen in Löweit, Verhältnisse, welche Tschermak durch Aufstellung folgender Formeln fixirt :

Astrakanit und Blödit	$MgO, SO_3 + NaO, SO_3 + 4$ aq.
Simonyit	$2MgO, SO_3 + 2NaO, SO_3 + 5HO, 3$ aq.
Löweit	$2MgO, SO_3 + 2NaO, SO_3 + 5HO.$

Das spec. Gew. des Simonyits bestimmte Er zu 2,244, seine Härte zu 2,5. A giebt die Zusammensetzung der Krystalle nach Abzug eines löslichen Rückstandes von 0,40 pC., B die der derben Masse, C die Werthe der Formel :

	SO_3	MgO	NaO	HO	X*)	Summe
A (gef.)	47,17	12,65	18,86	21,82	—	100,50
B (gef.)	46,07	11,90	nicht best.	19,40	2,16	?
C (ber.)	47,90	11,98	18,56	21,56	—	100,00.

*) Unlöslicher Rückstand.

Keramohalit. F. Field (2) analysirte ein *Thonerdesulfat* von Iquique, Peru, der Formel des Keramohalits, $Al_2O_3, 3SO_3 + 18HO$, entsprechend :

	SO_3	Al_2O_3	HO	Summe
Gefunden	35,56	15,88	48,56	100,00
Berechnet	35,93	15,57	48,50	100,00.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 718; J. pr. Chem. CVIII, 59; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 402; Jahrb. Min. 1870, 233. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 259.

Sulfate mit Carbonaten. Leadhillit. Carbonate. Weifsbleierz.

Leadhillit und *Weifsbleierz* in Höhlungen eines Bleiglanzes aus der Krystallgrotte des Tiefengletschers (Kanton Uri) beschreibt R. von Fellenberg-Rivier (1).

Zusammensetzung der rhomboëdrischen Carbonate.

A. Cossa (2) folgert aus dem Lösungsverhältnisse gegen Wasser, mit Kohlensäuregas gesättigt, dafs im normalen Dolomit (auf 1 Aequivalent Calcium ein Aequivalent Magnesium enthaltend) und im normalen Mesitin (mit gleichen Aequivalenten Magnesium und Eisen) chemisch verbundene, nicht nur isomorph gemischte Doppelcarbonate vorliegen und dafs viele Varietäten der Dolomite und Mesitine aus gleichförmigen Gemengen der Doppelcarbonate oder aus einem Doppelcarbonate und einem einfachen Carbonate, beispielsweise Siderit, bestehen, also den Formeln :

$$(m\{CaO, MgO, C_2O_4\} + n\{MgO, FeO, C_2O_4\}) \text{ oder z. B.}$$

$$(m\{MgO, FeO, C_2O_4\} + nFeO, CO_2)$$

entsprechen.

Es sind nämlich in 1000 Theilen Wasser, das bei 18° und 750^{mm} Druck mit Kohlensäure gesättigt wurde, 0,115 Theile krystallisirten Magnesits, 0,720 Theile Siderits, 0,310 Theile normalen Dolomits und 0,075 Theile normalen Mesitins löslich. Würden nun im Dolomit und Mesitin blofse Mischungen, keine Doppelcarbonate vorliegen, so müfste die Zusammensetzung der in dem kohlensäurehaltigen Wasser gelösten Theile der verschiedenen Löslichkeit der Einzelcarbonate entsprechen; dem ist aber nicht so, sondern sie entsprechen der Zusammensetzung des normalen Dolomits und Mesitins, wie folgende Zahlen beweisen:

	CaO, CO_2	MgO,CO_2	FeO,CO_2	Summe
Lösung von normalem Dolomit	54,98	45,16	—	100,14
Normaler Dolomit	54,34	45,66	—	100,01
Lösung von normalem Mesitin	—	41,32	57,57	98,89
Normaler Mesitin	—	42,00	58,00	100,00.

(1) Mittheil. d. naturforsch. Ges. zu Bern 1868, 154; Jahrb. Min. 1869, 374. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 697.

Zusammensetzung der rhomboëdrischen Carbonate.

Für die Behauptung, viele Carbonate seien als Gemenge von normalem Dolomit mit kohlens. Kalk oder von normalem Mesitin mit kohlens. Eisenoxydul anzusehen, spricht die Thatsache, dafs bei der Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers zuerst nur das überschüssige Carbonat gelöst wird, bis ein Punkt eintritt, bei dem der noch ungelöste Rest fast gänzlich aus normalem Dolomit oder Mesitin besteht. Als Beispiel einer Mengung von Normalmesitin mit Siderit analysirte Cossa einen Mesitin von Brosso :

CO_2	FeO	MgO	CaO	Summe
39,98	49,30	8,66	0,39	98,33.

Spec. Gewicht = 3,429. 1000 Theile eines bei 16° und 758^{mm} Druck mit Kohlensäure gesättigten Wassers lösen 0,115 Theile des Minerals, die zuerst gänzlich aus FeO, CO_2 bestehen. Die Formel :

$$MgO, FeO, C_2O_4 + 2(FeO, CO_2)$$

giebt im Vergleich mit der entsprechend umgerechneten Analyse folgende Werthe :

	CO_2	FeO	MgO	Summe
Berechnet	40,705	50,194	9,101	100
Gefunden	40,745	50,000	9,255	100.

Kalkspath.

F. Sandberger (1) beschreibt die verschiedenen *Kalkspath-* und *Braunspath*generationen des Wenzelganges bei Wolfach (Schwarzwald). Die älteste silberreiche Generation ist an oligoklasreichen körnigen Gneis als Nebengestein gebunden und tritt in grofsblätterigen oder körnigen Partieen oder in Krystallen (R und R^3.R) von weifser bis blafsvioletter Farbe auf. Die von Th. Petersen ausgeführte Analyse (siehe Nr. 1 der Tabelle) beweist, dafs er sehr rein ist. Ihm folgt an Alter ein Perlspath, bisweilen in Pseudomorphosen nach ihm, die letzteren sind Objecte der Analyse unter Nr. 2. Ihn bedeckt jüngerer Kalkspath, Breithaupt's Carb. diamesus polymorphicus,

(1) Jahrb. Min. 1869, 317.

Carbonate. in Krystallen R^3 oder $R^3.-2R.R.4R$ von blafsgelber oder weifser Farbe (Analyse Nr. 3). Eine jüngste Generation in wasserhellen Krystallen der Combination $\infty R.R^3.-\frac{1}{2}R.$ ist selten. Ein Vergleich der Analysen zeigt, wie auf dem Gangraum einer ziemlich reinen Lösung von kohlens. Kalk eine Anreicherung an MgO und FeO gefolgt ist, die später wieder von einer reineren Kalklösung abgelöst wurde, welche jedoch an Reinheit vor der ersten zurückstand.

Sogenannter *krystallisirter Sandstein* wurde nach A. Brezina (1) in gleicher Krystallform, wie das bekannte Vorkommen von Fontainebleau, in Sievring bei Wien in tertiärem Sande aufgefunden, sowie nach H. Laubmann (2) bei Dürkheim, Rheinbayern, ebenfalls in tertiärem Sande. Sandsteinformen aus der Gegend von Heidelberg, die schon früher von Blum (3), neuerdings von F. Klocke (4) beschrieben wurden und R^3 zeigen, stellen ächte Pseudomorphosen dar, indem der kohlens. Kalk, auf den die Bildung zurückzuführen ist, später weggeführt wurde.

Manganspath. Ueber nassauischen *Manganspath* in spitzen Rhomboëdern und Skalenoëdern mit 0R berichtet H. Heymann (5).

Predazzit und Pencatit. Die schon von Damour (6) gehegten Zweifel gegen die Selbstständigkeit der Species *Predazzit* (Petzholdt) und *Pencatit* (Roth) haben in mikroscopischen Untersuchungen P. Hauenschild's (7) eine Bestätigung gefunden, indem dieser nachwies, dafs Gemenge von Kalkspath und Brucit vorliegen.

(1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 370; Jahrb. Min. 1870, 491. — (2) Aus dem Jahresbericht der Pollichia in Jahrb. Min. 1870, 111. — (3) Jahrb. Min. 1867, 320 u. 839. — (4) Jahrb. Min. 1869, 714. — (5) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 95; Jahrb. Min. 1870, 625. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1851, 870. — (7) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 795; J. pr. Chem. CVIII, 60; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 402; Jahrb. Min. 1870, 283.

Carbonate.

R. Hoffmann (1) analysirte die *Carbonate*, welche an ein Eozoonvorkommen von Raspenau, Böhmen, geknüpft sind, und zwar bildet Nr. 4 die Eozoonschalen; Nr. 5, ein grofskrystallinischer Kalkspath, ist durch Umkrystallisiren aus Nr. 4 entstanden; Nr. 6 bildet in innigem Gemenge mit Silicaten (siehe daselbst) die concentrischen Schalen des Riffes; Nr. 7 die centralen Partieen desselben.

Die publicirten Analysen rhomboëdrischer Carbonate sind der Raumersparnifs wegen in folgender Tabelle vereinigt. Nr. 1—3, Petersen, siehe oben. Nr. 4—7, Hoffmann, siehe oben. Nr. 8—10, Alexandrowicz (2) und zwar Nr. 8 dunkelgrauer, feinkörniger, geschichteter Devondolomit von Grzegorzowice, bei Nowa Slupia, Polen, Nr. 9 devonischer Kalk, einem Thonschiefer eingelagert, von Swientomarz bei Nowa Slupia, Nr. 10 graulichweifser Juradolomit von Skotniki, Polen. Nr. 11, E. Bořicky (3), *Ankerit* von Giftberg, Böhmen. Andere Proben ergaben 30,173 resp. 29,665 pC. FeO, CO_2, 50,493 CaO, CO_2 und 0,369 SiO_2.

	Sp. Gew.	CaO,CO_2	MgO,CO_2	FeO,CO_2	MnO,CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	X*)	Summe
1.	2,722	99,69	0,35	0,21	Spur	—	—	—	—	100,25
2.	2,847	56,36	25,66	15,30	2,68	—	—	—	—	100,00
3.	2,718	95,05	1,12	3,83	Spur	—	—	—	—	100,00
4.	—	97,711	Spur	1,660	—	—	0,629	—	—	100,00
5.	—	95,976	—	—	—	1,350		0,141	2,493	99,960
6.	—	5,581	84,651	1,001	—	—	8,767	—	—	100,000
7.	—	53,815	40,420	—	—	4,291	—	0,083	1,261	99,870
8.	2,842	53,69	44,60	0,35	Spur	—	0,49	—	0,82	100,00
9.	2,70	88,20	2,68	2,70	0,45	—	1,34	—	3,80	100,00
10.	2,825	65,265	33,335	0,841	—	—	—	—	0,525	100,000
11.	3,072	49,406	18,197	31,560	—	—	—	—	—	99,163

*) Rückstand. In Nr. 4. und 7. Spuren von PO_5, in Nr. 8.: 0,05 SiO_2 und in Nr. 9.: 0,10 SiO_2 sowie 0,82 Thonerdephosphat.

(1) J. pr. Chem. CVI, 358. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 263 u. 787. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 613; Jahrb. Min. 1870, 229.

Soda.

J. Joffre (1) analysirte natürliche *Soda* aus dem Süden von Fezzan an der Grenze der Sahara. Das Mineral, das einen ziemlich wichtigen Handelsartikel bildet, tritt in 2 bis 3 Centimetern dicken Schichten auf, welche im Wesentlichen der Klapproth'schen Formel :

$$2\,NaO,\ 3\,CO_2 + 4\,HO$$

entsprechen. Als Verunreinigung enthalten sie 0,53 pC. Sand, 0,01 pC. Fe_2O_3, 0,05 CaO,CO_2, 0,46 NaCl und 0,44 NaO,SO_3.

Hamartit.

Das nach Hisinger's Analyse vom Jahre 1838 als *Hydrofluocerit* bezeichnete Mineral von der Bastnäsgrube bei Riddarhyttan stellte sich nach einer Analyse von A. E. Nordenskjöld (2) als eine Mischung eines Carbonats mit einer Fluorverbindung der Formel :

$$2\,(LaO,\ CeO)CO_2 + CeFl$$

heraus. Die Analyse mit der Formel verglichen ergab:

	LaO	CeO	CO_2	HO	Fl u. O (Verlust)
Gefunden	45,77	28,49	19,50	1,00	5,23
Berechnet	46,15	28,60	20,20	—	5,05.

Für den durch die erneute Analyse falsch gewordenen Namen schlägt Er den neuen : *Hamartit* vor. Das Mineral tritt in kleinen wachsgelben fettglänzenden Drusen zwischen Allanitkrystallen auf und zeigt Blätterdurchgänge, wahrscheinlich nach rhombischer Säule und zwei Flächenpaaren. Spec. Gew. = 4,93, Härte = 4. Vor dem Löthrohre schwärzt es sich unter Abgabe von sehr wenig Wasser, wird dann weifsgelb, rissig und undurchsichtig, schmilzt aber nicht. Mit schwefels. Kali geschmolzen giebt es deutliche Fluorreaction. Nach dem Glühen von SO_3 leicht gelöst unter Entwickelung von HFl.

(1) Bull. soc. chim. XII, 102; Zeitschr. Chem. 1869, 667; Chem. News XX, 130. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 628; J. pr. Chem. CVI, 506; Chem. News XX, 46.

Fluoride. Flufsspath.

Nähere Nachrichten über die russischen *Flufsspathe* giebt N. von Kokscharow (1).

Chloride. Steinsalz.

K. von Hauer (2) publicirt zahlreiche, von A. von Kripp angestellte Analysen ungarischer und siebenbürgischer Steinsalzsorten.

A. Vogel (3) fand in dem Rückstand beim Auflösen des weifsen *Steinsalzes* von Berchtesgaden (5,6 pC. des Steinsalzes) neben Spuren von SiO_2 und LiO :

CaO, SO_3	NaO, SO_3	KO, SO_3	MgO, SO_3	Al_2O_3, $3SO_3$	Fe_2O_3, $3SO_3$	Summe
81,80	14,60	1,08	0,40	1,14	0,46	99,48.

Es stellt dieser Rückstand ein weifses grobkörniges Pulver von krystallinischem Gefüge dar.

Den deutschen Lesern bekannte Facta über die *Stafsfurter Salzvorkommen* gaben Bald und Mactear (4).

Atakamit.

C. Klein (5) führt am *Atakamit* aus den Burre-Burregruben, Neusüdwales, Australien, eine neue Pyramide auf. Um die Bildung desselben unter Mitwirkung des Seewassers zu erklären, liefs A. H. Church (6) 200 CC. einer zehnprocentigen Kochsalzlösung auf 2 Grm. Kupferlasur einwirken. A giebt die Zusammensetzung der letzteren, B des Products der Einwirkung, C des Atacamits :

	CaO	CO_2	HO	Cu	Cl
A	69,2	25,6	5,2	—	—
B	59,55	—	18,14	10,47	11,70
C	53,6	—	16,2	14,3	16,0.

Chlorsilber.

Die Richtigkeit einer Angabe Selb's über Vorkommen des *Chlorsilbers* in Wolfach, Schwarzwald, wird von F. Sandberger (7) bezweifelt.

Chlorbromsilber.

Chlorbromsilber von Silverreef bei St. Arnaud, Australien, beschreibt C. Zerrenner (8).

(1) Aus : Materialien z. Mineral. Rufslands in Jahrb. Min. 1869, 745. — (2) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 75; Chem. News XX, 190. — (3) N. Rep. Pharm. XVIII, 227. — (4) Chem. News XIX, 64 u. 77. — (5) Jahrb. Min. 1869, 347. — (6) Chem. Soc. J. [2] VII, 24. — (7) Jahrb. Min. 1869, 321. — (8) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 96.

Organoïde. Hartit.

J. Rumpf (1) berichtet über den *Hartit* von Oberdorf bei Voitsberg, Steiermark. Derselbe findet sich in holzartiger Braunkohle bald derb in kleinen Trümern oder als Anflug, bald krystallisirt in Krystallen von 6 bis 8 und 4 bis 6^{mm} Gröſse. Die reinen Partieen sind farblos und durchsichtig, durch Beimengungen gelb bis braun. Spec. Gew. 1,051. Bei 74° schmilzt das Harz und entwickelt von 150° an Dampfblasen, ohne daſs aber die Temperatur selbst bei 340° stationär würde. Es erstarrt im Gegensatz zum Schmelzpunkt bei 65°. Durch Reiben wird es negativ electrisch und besteht nach F. Ullik der Formel C_6H_5 (vergleiche III.) entsprechend aus :

	I. gefunden	II. gefunden	III. berechnet
C	87,43	87,34	87,8
H	12,44	12,65	12,2
Summe	99,87	99,99	100,0.

Die Krystalle sind triklinisch mit den drei Axenwinkeln cb = 74°, ca = 86° und ab = 80°15, wobei a<b<c und den beobachteten Flächen, nach ihrem Vorwalten geordnet: $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . 0P . ' P' . \infty' P . \infty\bar{P}' n$. Die Säulen zeigen mitunter Hemimorphismus. Die Pinakoïde sind oft gekrümmt bis zu vollkommener Hakenform. Spaltbarkeit nach den Pinakoïden.

Asphalt.

v. Dücker (2) beschreibt *Asphalt* auf Klüften des Melaphyrs von Neurode, Niederschlesien.

Wollongongit.

Wollongongit nennt B. Silliman (3) eine Cannelkohle, die 82,5 pC. flüchtige Kohlenwasserstoffe, 6,5 Kohlenstoff und 11,0 Asche enthält und aus dem Wollongongdistricte in Neusüdwales stammt. Härte = 2 bis 2,5, spec. Gew. 1,04 bis 1,49. Sie ist grünlich und bräunlichschwarz, im

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 91; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 227 u. 304; J. pr. Chem. CVII, 189; Chem. Centr. 1870, 127; Jahrb. Min. 1870, 230; Chem. News XX, 119. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 240. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 85; Chem. News XX, 154; Jahrb. Min. 1870, 228.

Strich lichtbraun bis gelblich, in dünnen Spähnen durchscheinend. Bruch muschelig. Hauptsächlich ist die Untersuchung dem technischen Werthe der Kohle gewidmet.

Albertit.

S. F. Peckham (1) kommt nach Untersuchungen des Vorkommens von *Albertit* und verwandten Mineralien in Gangform zu dem Schlusse, dafs dieselben nicht durch eine Verdickung präexistirenden Petroleums entstanden sein können, sondern durch eine langsame Metamorphose bituminöser Mineralien bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur.

Unbekannte Mineralien. Atelestit.

G. vom Rath (2) beschreibt die krystallographischen Eigenschaften des *Atelestits*. Derselbe kommt in kleinen diamantglänzenden schwefelgelben Krystallen mit dem Kieselwismuth von Schneeberg vor. Von seiner chemischen Constitution ist nur bekannt, dafs er Bi enthält. Die monoklinen Achsen haben das Verhältnifs 0,869 : 1 : 1,822. C = 110°30′. ∞P = 83°16′, P (ber.) = 114°5$^1/_2$′. Beobachtete Formen ∞P, P, ∞P∞, $-^2/_5$P∞, ∞P∞.

Versteinerungsmittel.

A. Scheurer-Kestner (3) untersuchte eine Reihe fossiler und subfossiler *Knochen*. Er weist in denselben zwei Modificationen des *Osseïns*, eine in HCl lösliche und eine unlösliche nach, von denen die erstere sich allmälig aus der zweiten entwickelt. Er glaubt deshalb aus der relativen Menge derselben mit Sicherheit schliefsen zu können, ob Knochen einer und derselben Lagerstätte wirklich gleichalterig sind. Die folgenden Analysen betreffen Knochen aus dem Lehm der Umgegend von Colmar :

100 Theile organischer Substanz bestehen aus :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
unlöslichem Osseïn	29,5	23,8	20,12	85,0	73,0	73,5	93,5	72,5
löslichem Osseïn	70,5	76,2	79,88	15,0	27,0	26,5	6,5	27,5.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 362. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 422; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 27; Jahrb. Min. 1869, 577. — (3) Compt. rend. LXIX, 1207; Chem. Centr. 1870, 404; Chem. News XX, 311.

Versteinerungsmittel.

1. Fossiles Pferd (an einer anderen Stelle des Textes ist es ein Hirsch). 2. Mammuth. 3. bis 8. Mensch und zwar 4. aus dem 4. oder 5. Jahrhundert; 5. aus dem 16. oder 17. Jahrhundert. 6. Gallierschädel; 7. und 8. aus der Zeit der Merowinger. Für 3. beansprucht der Verfasser Gleichzeitigkeit mit dem Mammuth, weil nur in dieser Probe menschlicher Knochen das lösliche Osseïn überwiegt.

Von anderen Localitäten hat Er noch untersucht: 9. und 10. Ursus spelaeus aus den Höhlen von Sentheim und zwar 9. Schädel, 10. Femur; 11. bis 13. Mensch von Vaureal bei Pontoise, Dép. Seine et Oise und zwar 11. männliche Kinnlade, 12. desgl. weiblich, 13. Femur; 14. und 15. von Argenteuil, Dép. Seine et Oise und zwar 14. Tibia, 15. Os parietale.

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	
Unlösl. Osseïn	1,28	0,64	2,52	7,14	6,62	4,28	3,44	in 100 Subst.
Lösl. Osseïn	7,11	1,88	14,69	8,86	5,06	6,59	4,79	" " "

Von 1. 2. und 3. giebt Er auch die vollständige Analyse:

	1.	2.	3.
Unlösliches Osseïn	3,9	2,8	3,1
Lösliches Osseïn	9,3	8,9	12,3
Wasser	6,8	5,7	6,0
Kieselsäure	0,3	12,4	3,5
Phosphors. und kohlens. Kalk	79,3	70,1	74,4
	99,6	99,9	99,3.

E. de Beaumont (1) macht gegen die Betrachtungen des Verfassers gewichtige Einwendungen, die namentlich auf die bedeutende Differenz des Gesammtgehaltes an organischer Substanz in Knochen gleicher Lagerstätte aufmerksam machen.

Auch Wibel (2) versucht durch die chemische Analyse das Alter fossiler Knochen zu bestimmen, indem Er an-

(1) Compt. rend. LXIX, 1211. — (2) Nach einem Schulprogramm in Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 379.

nimmt, dafs bei sonst gleichen Verhältnissen, namentlich gleicher Beschaffenheit der Lagerstätte, die Knochen um so älter sind, je kleiner ihr organischer, ihr Stickstoff- und ihr Kreidequotient sind. Er versteht nämlich unter dem ersten das Verhältnifs der organischen Masse zum Kalkphosphat, unter dem zweiten dasjenige des Stickstoffs zur Gesammtsumme der organischen Bestandtheile, unter dem letzten dasjenige zwischen dem Carbonat und Phosphat.

Versteinerungsmittel.

A. C. Oudemans (1) analysirte das Holz von Colbertia ovata von Java, durch Einwirkung eines Baches *versteinert* (A). Zum Vergleich untersuchte Er auch die Asche des lebenden Baumes (B), wovon das lufttrockene Holz 1,9 pC. gab :

	SiO_2	CO_2	PO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
A	98,0	—		1,3		—	Spur	—	—	—	0,7	100,0
B	58,8	8,6	1,8	1,5	Spur	0,1	12,8	2,7	11,3	1,8	—	99,4

*) Organische Substanz und Wasser.

Der Hoffmann'schen Analysen der Versteinerungsmittel eines Eozoonriffes wurde unter den Silicaten und den Carbonaten Erwähnung gethan.

Pseudomorphosen.

E. Bořicky (2) beschreibt böhmische *Eisenspath-Pseudomorphosen* und solche von *Kupferglanz nach Kupferkies;* Stelzner (3) *Markasit, Eisenkies* und *lichtes Rothgiltig nach Glaserz* von Vereinigt Feld bei Brand (Freiberg), C. Zerrenner (4) *Markasit nach Polybasit* von Przibram, F. Sandberger (5) *Rothgiltig und feinkörniges Silber* nach *schaligem Antimonsilber.*

C. J. Schultze (6) untersucht an *Brauneisenstein-Pseudomorphosen* aus dem Keuper von Osnabrück die

(1) J. pr. Chem. CVI, 54; Chem. News XIX, 218. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 605. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 88; Jahrb. Min. 1869, 480. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 114; Jahrb. Min. 1870, 230. — (5) Jahrb. Min. 1869, 309. — (6) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 233.

Pseudomorphosen. Lage der noch als Eisenkies erhaltenen Linien im Innern; Kosmann (1) beschreibt *Eisenoxydhydrat* in Formen des *Weifsbleierzes* von Friedrichssegen bei Oberlahnstein, Nassau.

R. Blum (2) schildert Pseudomorphosen von *Epidot* nach *Granat* von Arendal.

Die Substanz, welche bei Oberwiesenthal in Formen des *Leucits* auftritt, war von Naumann (3) auf Grund der Analyse für ein Gemenge von Brauneisenstein und Oligoklas erklärt worden. Sie zeigt aber nach Zirkel's (4) mikroscopischer Untersuchung *nicht* die characteristische bunte Farbenstreifung im polarisirten Licht.

Th. Petersen (5) analysirte *Pseudomorphosen von Braunspath nach Kalkspath,* siehe unter Kalkspath.

F. Sandberger (6) beschreibt von neuem die von Selb aufgefundenen *Pseudomorphosen von Braunspath* nach einer unbekannten Substanz von Wolfach, Schwarzwald. Sie bilden hohle rechteckige Nadeln von bis 4 CM. Länge und 2 MM. Durchmesser, mitunter durch eine senkrechte Leiste in zwei oder mehrere Fächer getheilt.

Perimorphosen einer asphaltähnlichen Substanz nach Calcit fand E. Bořicky (7) in einer obersilurischen Schichten entstammenden Kalksteinkugel.

Paragenesis. Materialien zur *Paragenesis* liefert F. Sandberger in Nachträgen zu Seinen Untersuchungen der Wittichener Erzgänge (8) und bei Gelegenheit Seiner Schilderung des Wenzelganges bei Wolfach (9), V. von Zepharovich (10)

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 644. — (2) Jahrb. Min. 1869, 721. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 760; f. 1861, 997. — (4) Pogg. Ann. CXXXVI, 544. — (5) Jahrb. Min. 1869, 319. — (6) Jahrb. Min. 1869, 317. — (7) Aus Lotos in Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 119. — (8) Jahrb. Min. 1869, 205; vgl. Jahresber. f. 1868, 1022. — (9) Jahrb. Min. 1869, 290. — (10) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 225.

hinsichtlich der Schwefelablagerung von Swoszowice, E. Bořicky (1) in Betreff der Mineralien der silurischen Eisensteinlager Böhmens. Die Resultate sind bei den Referaten über die einzelnen Mineralspecies nach Möglichkeit berücksichtigt.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 589.

Chemische Geologie.

Allgemeines.

J. Roth (1) veröffentlicht in Seinen Beiträgen zur Petrographie eine vollständige Uebersicht aller 1861 bis 1868 veröffentlichten Analysen plutonischer Gesteine, im Anschlufs an Seine 1861 erschienene Zusammenstellung : die Gesteinsanalysen in tabellarischer Uebersicht.

Anknüpfend an den Beweis des Zusammenvorkommens von Magneteisen und Titaneisen in pfälzer Melaphyren (für die Er den Namen *Palatinite* einführt) liefert H. Laspeyres (2) eine eingehende Kritik der *Associationsgesetze* für krystallinische Gesteine.

Metamorphismus

K. A. Lossen (3) veröffentlicht eine gröfsere Arbeit über die metamorphischen Gesteine aus der paläozoischen Schichtenfolge des Ostharzes, die neben ausführlichem localem Detail auch viele allgemeine Bemerkungen über *Metamorphismus* enthält. Für den gemeinen, dem Einflufs naher Eruptivgesteine entrückten Metamorphismus gelangt Er zu dem Erfahrungssatze, dafs derselbe in geradem Verhältnisse zu den Schichtenstörungen durch Knickungen

(1) Aus den Abhandlungen der königl. Academie d. Wissenschaften zu Berlin 1869, 67. — (2) Jahrb. Min. 1869, 513; vgl. hierzu die Bemerkungen A. von Lasaulx' Jahrb. Min. 1869, 842. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 281; Jahrb. Min. 1870, 118.

Metamorphismus.

u. s. w. steht. Von Contactgesteinen sind die sogenannten grünen Schiefer (glimmerig-chloritische Schiefer mit Eisenrahm, Quarz, Kalk, triklinem Feldspathe und Epidot als Gemengtheil oder in Adern und Schnüren), für den *dichten* Diabas characteristisch, während der *körnige* Diabasgabbro von zweierlei Contactgesteinen begleitet wird: einem kieselschieferartigen Gestein, das nach Lossen weit richtiger mit Hälleflinta verglichen, ja geradezu identificirt wird, und jenen Band- und Fleckenschiefern, die Zincken als Desmosite und Spilosite bezeichnet hat. An gewissen Stellen sind aber diese letzteren Gesteine durch Massen von vollkommen porphyrischem Aussehen vertreten, dort nämlich, wo auch der Granit mit seiner Contactzone nahe herantritt, so dafs an eine Häufung des metamorphosirenden Einflusses gedacht werden könnte, wie auch in diesen Pseudoporphyren ein extremes Auftreten der in den Band- und Fleckenschiefern schon angedeuteten krystallinischen Ausbildung vorliegt. Ein Profil bei Friedrichsbrunn läfst die Uebergänge aus Thonschiefer in diese Pseudoporphyre deutlich erkennen. Der Thonschiefer wird graugelb, verworren schieferig, zeigt eine dichte splitterige Grundmasse mit einzelnen Quarzkörnern und Feldspathen. Näher dem Diabaslager verschwinden die Schieferflasern aus der Grundmasse, die Quarze mehren sich, Feldspathe sind selten; einen Schritt weiter liegt ein vollkommener Porphyr vor, ohne alle Schieferung, von eruptivem nur durch grüne Flecken unterschieden, die sich unter der Loupe in ein Haufwerk kleiner Strahlsteinsäulen auflösen (Analyse I). Die unmittelbare Begrenzung des Diabases auf der anderen Seite bildet ein vollkommen dichtes Gestein, lediglich hälleflintartige Grundmasse, ohne alle Ausscheidung mit Ausnahme weniger Eisenkieskrystalle (Analyse II). Die übrige Gesteinsfolge ist der geschilderten gleich. Diese porphyrartigen Gesteine fixirt Lossen unter dem Namen der *Porphyroïde* und reiht sie den krystallinischen Schiefern zwischen Gneis und Hälleflinta ein. Indem Er sie

Metamorphismus.

mit den handgrofs bis zu einer Gröfse, die Steinbruchsanlagen gestattet, vorkommenden Einschlüssen und Einlagerungen flaseriger Pseudoporphyre in stark dislocirten Thonschieferschichten fern von Diabaslagern in Parallele setzt, kommt Er zu dem Satze, dafs dieselben Gesteine, die als krystallinische Contactschiefer an der Grenze der Eruptivgesteine auftreten, auch in den ausgedehnten unabhängigen krystallinischen Schiefersystemen vorkommen. Den Procefs des Metamorphismus selbst denkt Er sich als einen mechanischen, sogleich oder später von chemischen Folgen begleitet, indem Er an die Möglichkeit einer Umsetzung des Druckes bei der Eruption in innere Molecularbewegung, welche eine Anregung zur Krystallisation geben konnte, erinnert, wenngleich man zu der Vollendung des Processes des Wassers kaum entrathen kann. Die Frage nach Stoffzufuhr und Abfuhr läfst Er bis zu genauen chemischen Untersuchungen offen. Die citirten Analysen sind von Michaelis ausgeführt, und zwar ist IIb die Correctur von IIa nach Abzug des Schwefeleisens :

	FeS_2	SiO_2	Al_2O_3	FeO *)	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Sp.Gw
I	—	70,38	13,92	3,25	0,18	3,38	2,54	3,61	1,49	1,42	100,17	2,701
IIa	3,01	72,14	8,31	4,27	0,48	4,64	3,97	1,54	0,66	1,55	100,57	2,785
b	—	73,99	8,51	4,37	0,49	4,76	4,07	1,57	0,68	1,57	100,01	

*) Eine specielle Untersuchung wies nach, dafs alles Fe in der That als FeO vorhanden ist.

Löslichkeit.

Die *Löslichkeit* verschiedener Varietäten des kohlens. Kalkes in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser untersuchte A. Cossa (1) und fand, dafs sich in 1000 Theilen lösten :

(1) Aus Ricerche di Chimica mineralog. in J. pr. Chem. CVII, 125; Chem. News XX, 118.

Marmor, Carrara	bei 7,5 bis 9,5°	Temp.	u. 753mm	Druck	1,181 Theile
„ „	20,5 „ 22°	„	„ 741-746	„	0,9487 „
„ „	26 „ 28°	„	„ 737-742	„	0,855 „
Kreide, Lüneburg	18°	„	„ 740	„	0,835 „
Künstlich gefällter Kalk	18°	„	„ 739,7	„	0,950 „
Doppelspath, Island	18°	„	„ 735,1	„	0,970 „
Kalkspath, Balma di Pusicot	12°	„	„ 754,2	„	1,223 „
„ Traversella	12°	„	„ 754,2	„	1,212 „
Dolomit, Traversella	11,5	„	„ 748,7	„	0,654 „
„ klein-krystallinisch, Trav.	11,5	„	„ 754,6	„	0,725 „
„ krystallisirt, Trav.	11	„	„ 745,7	„	1,224 „
„ grob-krystallinisch, Trav.	11	„	„ 749,1	„	1,073 „
Oolithischer Kalk, Pfoverno, Friaul	15	„	„ 747	„	1,252 „
Dolomitischer Kalk, Monticello „	15,5	„	„ 789,9	„	0,573 „

Löslichkeit.

Ferner untersuchte Derselbe (1), ähnlich wie K. Haushofer (2), eine Reihe von Gesteinen auf ihre *Zersetzbarkeit durch Wasser*. Feines Gesteinspulver wurde mit der 25fachen Menge Wasser von 17 bis 18° übergossen, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder gelöst, filtrirt, abermals mit etwas HCl eingedampft und als Chlorür gewogen (im Folgenden mit R bezeichnet). *Gneiſs* von einer Moräne zwischen Colle di Ragogna und S. Daniele (Friaul) mit weiſsgelbem Orthoklas und Kaliglimmer : R = 0,125 pC., Spectralprobe überwiegend K, deutliche Spuren von Na, Ca und Li. — *Gneiſs* mit Orthoklas von Albach bei Aschaffenburg (3): R = 0,0866 pC. — *Syenit* (Hornblende, Orthoklas, Quarz) vom Plauen'schen Grund bei Dresden : R = 0,1123 pC. — *Feldspathporphyr* mit Quarzkrystallen von Cattajo, Euganeen : R = 0,0935 pC. — *Pechstein*, porphyrartiger, Monte Sieva, Euganeen, vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu weiſsem halbdurchsichtigem Glas mit 4,133 pC. HO, das Pulver stark alkalisch reagirend : R = 0,0562 pC. — *Pechstein* von Monte Sieva

(1) J. pr. Chem. CVI, 381. — (2) Jahresber. f. 1868, 1021. — (3) Ein Ort „Albach“ existirt in Unterfranken nicht, vielleicht „Haibach“?

Löslichkeit. mit 6,355 pC. HO : R = 0,110 pC. — *Pechstein* von Buschbad bei Meifsen : R = 0,0592 pC. — *Perlit* von Monte Sieva, Euganeen, mit 4,099 pC. HO : R = 0,0624 pC. — *Perlit* von Glashütte, Ungarn, mit 1,355 pC. HO : R = 0,0729 pC., vorwaltend K, Spuren von Ca, kein Li. — *Phonolith* von Monte Crovi bei Battaglia, Euganeen, leicht zu farblosem Glase schmelzbar, mit 6,296 pC. HO und 11,66 pC. in HCl löslichen Theilen : R = 0,326 pC. — *Trachyt* von Monte Chioju, Viacenza, zersetzt : R = 0,0937 pC. mit deutlichem Li. — *Trachyt,* frisch, Monte Ortona, Euganeen : R = 0,0871 pC. — *Trachyt* (Sanidin, Hornblende, Glimmer, porphyrartig, zersetzt), S. Pietro, Montagnon, Euganeen : R = 0,0567 pC. — *Trachyt,* S. Daniele, Euganeen : R = 0,075 pC. — *Granit* von Montarfano, Lago maggiore (Albit, Quarz, Glimmer) : R = 0,0727 pC., kein Li. — *Granit* von Baveno (Orthoklas, Glimmer, Quarz) : R = 0,0966 pC. Spuren von Li. — *Feldspath* (dicht, weifs, Gänge im Diorit), Mosso, Biella, Piemont, schmilzt leicht zu weifsem Email : R = 0,35 pC. — *Basalt,* Monte nuovo, Euganeen, schwer schmelzbar, fast ganz in HCl löslich : R = 0,1271 pC., worin Ca und Li.

Mikroscopie. Allgemeine Bemerkungen über *mikroscopische Geologie* veröffentlicht Perty (1).

Augit u. s. w. als Felsgemengtheil. G. Tschermak (2) behandelt die Unterscheidung der Mineralien aus der *Augit-, Amphibol-* und *Biotit*gruppe unter dem Mikroscope unter Anwendung der dichroscopischen Loupe oder Drehens des unteren Nicols. *Bronzit* zeigt (im ersten Falle *neben* einander, im zweiten *nach* einander) nur wenig verschiedene dichromatische Bilder, *Hypersthen* ist stärker dichromatisch, doch ist die Absorption in beiden Bildern wenig verschieden, beide also gleich dunkel. *Diallag* ist wenig dichromatisch, zeigt aber ein

(1) Mittheilungen d. naturforschenden Ges. zu Bern 1868, 25. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 5; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 321; Jahrb. Min. 1869, 752.

System paralleler feiner Risse. *Augit* zeigt wenig Dichroïsmus und eben so wenig feine Risse. Im Gegensatze liefert *basaltische Hornblende* zwei an Helligkeit sehr verschiedene Bilder, bei der *gemeinen* ist die Erscheinung etwas weniger frappant. *Biotit* liefert sehr verschiedene Reactionen, je nachdem er parallel zur Spaltungsebene geschnitten wird, oder ob nicht. Im ersten Falle tritt keine Farbenschwankung ein, im zweiten eine sehr bedeutende zugleich mit parallelen Linien.

Leucit als Felsgemengtheil.

F. Zirkel (1) weist durch mikroscopische Untersuchungen den *Leucit* in einer Reihe erzgebirgischer und nordböhmischer Gesteine nach. So in den Basalten von 1. Domina bei Sebastiansberg, 2. einer Kuppe SO von Scheibenberg, 3. Geising bei Altenberg, 4. Pöhlberg bei Annaberg, 5. Kosakow im böhmischen Mittelgebirge, 6. Tichlowitz an der Elbe, 7. Milleschauer, 8. Kammerbühl, sowie 9. in dem basaltischen Tuff zwischen Kaden und Klösterle und in den zwei Gesteinen von 10. Hauenstein bei Schlackenwerth, 11. vom Seeberg bei Kaden und 12. der sogenannten basaltischen Wacke von Johanngeorgenstadt. Den Basalten Nr. 1 bis 6 *fehlt* jeder Feldspath, 2 und 3 enthalten eine Substanz, die möglicher Weise Melilith ist, doch kann sich Zirkel nicht für Laspeyres' Meinung aussprechen, der dieses Mineral als Gemengtheil *aller* Basalte aufführte. Nr. 1 läfst noch Nephelin mit Augiteinschlüssen, Augit, Olivin und Magneteisen erkennen, Nr. 4 enthält den Leucit besonders schön. Im Olivin der Nr. 5 treten die Flüssigkeitseinschlüsse, welche in anderen Olivinen (2) auch beobachtet wurden, sehr deutlich auf. Die Gesteine 10. und 11. kann Zirkel nicht mit dem ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Namen *Phonolith* belegen, da sie gar keinen Sanidin und

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 544; Jahrb. Min. 1869, 755. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1185.

zu wenig Nephelin enthalten. Sie gehören eben so wie Nr. 12, mit dem Gesteine vom Eichberge (Kaiserstuhl) und gewissen Gesteinen des Laacher Sees zu einem und demselben Gesteinstypus, charakterisirt durch das gemeinsame oder theilweise Zusammenauftreten von Leucit, Nosean, Nephelin, Granat, Hornblende oder Augit. Nr. 12 enthält eine ziemliche Menge farbloser Glasmasse mit Augiteinschlüssen. Durch diesen Nachweis mikroscopischer Leucite in Gesteinen der Umgegend wird auch das räthselhafte Auftreten der Leucitpseudomorphosen von Oberwiesenthal (1) dem Verständnifs näher gerückt, liefs sich doch Nosean sowohl in der mitunter ihnen anhängenden Gesteinsmasse, als in dem Gemenge der Krystalloïde selbst nachweisen.

PO_5, Cl, Fl in Gesteinen.

Als Beitrag zum Beweise einer sehr *allgemeinen Verbreitung des Gehalts an Phosphorsäure, Chlor und Fluor*, berichtet Petersen (2), dafs er diese Stoffe aufser im Basalte von Rofsdorf bei Darmstadt (3) (1,32 pC. PO_5 = 3,23 pC. Apatit) auch im Dolerit des Meifsner (1,21 pC. PO_5 = 2,96 pC. Apatit), im Anamesit von Steinheim bei Hanau (0,44 pC. PO_5 = 1,06 pC. Apatit), im *Diabas* von Weilburg (0,64 pC. PO_5 = 1,57 pC. Apatit) im *Hyperit* aus dem Lahntunnel bei Weilburg (0,36 pC. PO_5 = 0,88 pC. Apatit), in drei nassauischen Porphyriten (0,014; 0,026 und 0,043 pC. PO_5) (4) nachgewiesen habe. Der Apatitgehalt des Dolerits vom Meifsner, der Diabase und Hyperite giebt sich nach Sandberger (5) auch unter dem Mikroscope zu erkennen. Von sonst seltenen Elementen wies Petersen (6) Ni und Co aufser in mehreren Magnetkiesen neben Cr im Basalt von Rofsdorf nach. Er glaubt dieselben hier an Olivin gebunden, wie er Ni und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 760. — (2) Jahrb. Min. 1869, 38; J. pr. Chem. CVI, 73. — (3) Vgl. diesen Jahresber. „Basalt". — (4) Jahrb. Min. 1869, 38; J. pr. Chem. CVI, 73. — (5) Ebendaselbst. — (6) J. pr. Chem. CVI, 145.

Co auch im Picotit eines Olivingesteins von Dun Mountain auf Neuseeland und in dem Metorit von Pultusk fand.

FeO und Fe_2O_3 als färbende Substanzen.

v. Lasaulx (1) prüfte die Untersuchungen G. Maw's über die färbenden Substanzen in den bunten und gefleckten Schichten. Er kommt zu demselben Resultate wie Maw, daſs nämlich die Entfärbungen in Schichten, die durch Eisenoxyd gefärbt sind, zwar auf geringeren Gehalt an Fe_2O_3, aber nicht auf Reduction desselben zu FeO beruhen (2), da letzteres keine Zunahme zeigt. Er belegt diese Behauptung durch Bestimmung der Eisenoxyde in gefleckten und gestreiften Sandsteinen. Um eine Wurzel, die in buntgefärbten Sand hineinragte, hatte sich direct an derselben eine an Fe_2O_3 sehr reiche dunkle Zone, sodann eine bleiche arm an Fe_2O_3 gebildet, die dann erst in die normale Färbung der Schicht mit mittlerem Eisenoxydgehalt überging.

Gänge.

Zu Seiner Schilderung der Wittichener *Erzgänge* hat F. Sandberger (3) Nachträge geliefert, sowie neuerdings den Wenzelgang bei Wolfach, Schwarzwald (4), untersucht. Für die Gangarten des letzten führt Er den Beweis der Abhängigkeit vom Nebengestein, ein Verhältniſs, das sich auch auf dessen Nickel- und Kobalterze verallgemeinern läſst, während der Ursprung der Antimonsilbererze und ihrer Verwandten noch dunkel ist. Der mineralogische Inhalt der Abhandlung wurde bei dem Referate über die einzelnen Species möglichst berücksichtigt.

B. von Cotta (5) schlieſst aus dem Fund eines Glimmerschiefergeschiebes mit Zinkblendetrümmern in der Kohlenformation von Hainichen auf ein höheres Alter gewisser Freiberger Erzgänge, die ihrer Mehrzahl nach jün-

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 46. — (2) In Bezug auf gegentheilige Beobachtungen vgl. u. And. Jahresber. f. 1868, 1029; Sandberger, geolog. Beschreibung von Baden, Carlsruhe 1861, 25. — (3) Jahrb. Min. 1869, 205; vgl. Jahresber. f. 1868, 1022. — (4) Jahrb. Min. 1869, 290. — (5) Jahrb. Min. 1869, 560.

ger als Quarzporphyr sind. Es giebt bei Freiberg keinen Glimmerschiefer mit Blendeeinlagerungen, es kommt dieselbe aber häufig als Imprägnation neben den Erzgängen vor, die also bei Ablagerung der Kohlenformation schon gebildet sein mufsten.

Granit. Bezüglich der irischen und englischen *Granite* kommt S. Haughton (1) zu dem Schlusse, dafs sie entweder als eruptive Gesteine den Formationen von Silur bis zur Kohle angehören und dann keinen Kalkfeldspath, sondern Orthoklas und Albit (Analyse siehe unter Feldspath) enthalten, oder metamorphisch sind und dann neben Orthoklas Kalkfeldspath, aber keinen Albit führen.

Diabas. Th. Petersen (2) fand im *Diabas* von Weilburg, Nassau:

FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	PO_5
11,68		0,41	5,42	5,69	0,64

und ist geneigt in diesem Gesteine die Quelle nicht nur der Eisen- und Phosphorsäuresalze, sondern auch der Magnesia zu suchen, die durch secundäre Ablagerung resp. Infiltration, die Eisensteine, Staffelite und Dolomite erzeugten. Er verallgemeinert also Seine schon früher mitgetheilten, von Sandberger und Stein gestützten Ansichten auch auf das zuletzt genannte Gestein.

G. Tschermak (3) bezeichnet Richthofen's *Monzon-Hypersthenit* von Canzacoli, Südtyrol, als *Diabas*, indem er nachweist, dafs das Mineral, welches Richthofen Hypersthen nannte, Augit ist, neben dem Labradorit, Glimmer, Spinell und Magneteisen das körnige Gestein bilden. Konya's Analyse ergab neben Spuren von TiO_2:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
38,18	10,06	17,50	9,47	11,84	9,72	1,38	0,52	1,26	99,93.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 209; Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (2) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 237. — (3) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs". Wien 1869, 113.

Hiernach berechnet Tschermak die mineralische Zusammensetzung zu 42,7 pC. Augit, 27,2 Labradorit, 25,5 Magneteisen und 3,6 Spinell.

F. J. Wiik (1) analysirte den *Diabas* von Helsingfors, A und verwittert B, sowie den hypersthenartigen Gemengtheil eines als *Gabbro* bezeichneten Gesteins, das auch einen sehr eisenreichen Olivin führt, von SW Finnland, C :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	X*)	HO	CaO,CO_2	Sp. Gew.
A	49,31	19,26	—	15,51	6,30	8,14	0,35	1,18	—	—
B	33,86	7,56	22,75	—	13,36	—	—	9,17	13,09	2,915
C	50,18	—	—	18,35	11,31	19,49	—	—	—	2,71-3,24.

*) Alkalien aus der Differenz bestimmt.

Porphyrit, Felsitporphyr, Porphyrtuff.

Neben Analysen, über welche schon in früheren Jahrgängen dieses Berichts referirt wurde, publicirt G. Tschermak (2) folgende neue Untersuchungen österreichischer Porphyrgesteine : 1. *Porphyrit* von Mihaleny, Ostkarpathen, Siebenbürgen. In einer blafs aschgrauen zurücktretenden Grundmasse liegen weifse Oligoklaslamellen und Hornblende, beide zersetzt, sowie Magneteisen und mitunter kleine Kalkspathkörner. Durch P. Seybel analysirt. 2. *Porphyrit* aus dem Altthal im Persányer Kalkgebirge, Siebenbürgen. Das Gestein, früher dem Felsitporphyr zugezählt, führt Oligoklaskryställchen, chlorophäitähnliche Körner und solche von Kalkspath in einer dichten hellgrauen oder blafsrothen Grundmasse. Spec. Gew. 2,630. Analyse von Barber. 3. *Felsitporphyr* aus dem Aranyosthale, O. von Borév, Siebenbürgen. In einer braunrothen bis röthlichgrauen Grundmasse von beinahe Quarzhärte liegen kleine Krystalle, Körnchen und Lamellen von Orthoklas und Oligoklas, mitunter Eisenglanz, häufiger Kalkspath in Körnern und kleinen Nestern. Spec. Gew. 2,650. Analyse von J. Geb-

(1) Jahrb. Min. 1869, 355. — (2) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs". Wien 1869, 192, 214 u. 223.

hardt. 4. *Porphyrtuff* von demselben Fundort. Hellgrünes Gestein von ganz homogenem serpentinartigem Aussehen mit seltenen Einschlüssen von Glimmer-, Oligoklas- und Quarzkryställchen. Spec. Gew. 2,225. Analyse von M. Reiner :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
1.	61,62	18,50	1,01	2,37	4,45	2,03	5,37	3,53	1,30	0,62	100,80
2.	62,36	13,81	5,10	Spur	5,31	0,41	4,68	4,88	0,39	3,31	100,25
3.	72,98	12,18	6,03	—	0,94	1,01	0,98	6,73	—	—	100,85
4.	64,02	12,08	2,32	1,28	4,32	1,15	2,60	2,40	8,60	—	98,72

Einer schon früher reproducirten Analyse eines *Quarzporphyrs* vom Monte Bocche (1) sei deshalb wiederholt Erwähnung gethan, weil in einer neuen Publication derselben (2) das früher nur als Fe_2O_3 bestimmte Fe als 2,76 Fe_2O_3 und 1,66 FeO unterschieden ist.

Pechstein

J. W. Young (3) analysirte *Pechsteine* der Insel Arran, die oft durch kleinere Partieen oder grofse Krystalle von Feldspath porphyrartig werden. A. Corrugells shore, schwarzgrün mit nur wenig Krystallen. Eine verwitterte Varietät gab 11,69 pC. HO. B. Lamlash Road, 30′ mächtiger Gang, porphyrartiger Structur. C. Moneadh-Mhor Glen, schwarzgrün. D. Graugrüne Varietät von demselben Fundorte, in Zersetzung begriffen :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	KO	NaO *)	HO	Spec. Gew.
A.	72,55	12,08	1,50	0,50	4,32	3,64	5,41	2,336
B.	73,00	12,27	1,27	0,50	3,92	3,92	5,12	2,327
C.	71,94	12,31	1,31	0,80	4,27	4,00	5,37	2,343
D.	71,27	11,60	1,69	0,95	4,17	3,45	6,87	2,323

*) Aus der Differenz bestimmt.

Melaphyre.

Dem oben bereits citirten Werke Tschermak's (4) entnehmen wir ferner die Analyse einer Reihe böhmischer, süd-

(1) Jahresber. f. 1867, 1022. — (2) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs". Wien 1869, 109. — (3) Chem. News XIX, 181. — (4) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs aus d. mittleren geolog. Epoche". Wien 1869.

tyroler und siebenbürgischer *Melaphyre*. I. Böhmen, 1—3, ältere Melaphyre ohne Augit und Hornblende. 1. Benešow; dicht, halbglasig, grünlich-schwarz. Zu erkennen ist gestreifter Feldspath, Magneteisen und kleine grüne Körnchen eines steinmarkähnlichen Minerals. Spec. Gew. 2,720. Von J. Mikula analysirt. 2. Bistra; schwärzlichgrün, klein-krystallinisch mit schwarzem Glimmer und einem chloritähnlichen Mineral. Die Hauptmasse von gestreiftem Feldspathe und Magneteisen gebildet. Spec. Gew. 2,722. Analyse von v. Strommer. 3. Kozinec bei Starkenbach; dunkelgrüne, krystallinische Grundmasse, in welcher gestreifter Feldspath, Magneteisen und Eisenchlorit zu erkennen ist. Analyse von Tschermak. 4—6, jüngere Melaphyre mit Augit, aber ohne Hornblende. 4. Stransko bei Liebstadt; grobkörnige Grundmasse, worin gestreifter Feldspath, Augit, Magneteisen und Apatit zu erkennen ist. Spec. Gew. 2,859. Analyse von G. v. Hayek. 5. Kleinkörnige Varietät von derselben mineralischen Zusammensetzung und demselben Fundorte. Spec. Gew. 2,842. Analyse von Mikula. 6. Zderetz; dicht, halbglasig, schwarz. Unter dem Mikroscope sind gestreifter Feldspath, Magneteisen und Olivin zu erkennen. Das Gestein bildet einen Gang im Rothliegenden und enthält umgewandelte Olivinkrystalle besonders schön. Spec. Gew. 2,773. Analyse von J. Merkel. II. Südtyrol. 7. Mulatto; in einer dichten graugrünen Grundmasse liegen Oligoklaskrystalle, wenige Augite, Magneteisen und Eisenkies. Spec. Gew. 2,875. Analyse von F. E. Szameit. 8. Val Gordone, Seitenthal des Val Sacina; die feinkörnige bis dichte Grundmasse läſst unter dem Mikroscope gestreiften Feldspath, Orthoklas, Augit und Magneteisen erkennen. In ihr liegen Oligoklaskrystalle, kleine Augite und wenig Magneteisen. Spec. Gew. 2,795. Analyse von J. Wolff. III. Siebenbürgen. 9. Torocká; die dichte dunkelolivengrüne Grundmasse besteht aus Feldspath, Augit, Glimmer und Magneteisen. Sehr zahlreiche Einschlüsse von Augit geben dem Gestein

das Ansehen eines Augitporphyrs. Spec. Gew. 2,778. Analyse von S. Konya. 10. Kretsunesd bei Boiza; in der dichten pechsteinartigen Grundmasse liegen trikline Feldspathe, gröfstentheils in eine amorphe Substanz metamorphosirt, Augit, Olivin- Pseudomorphosen und Grünerde. Analyse von J. Kudielka. IV. Westkarpathen. 11. Peterklin; in einer dichten grünlichgrauen Grundmasse, von Feldspath und Magneteisen gebildet, liegen sehr kleine und sparsame Einschlüsse von triklinem Feldspathe, Diallag und Olivin. Analyse von E. Schwarz:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I. 1.	52,75	17,26	4,40	5,34	7,01	4,88	1,60	3,56	3,23	100,03
2.	51,00	18,04	6,20	2,37	9,26	3,99	1,05	1,99	4,17	98,84 [1])
3.	52,34	15,88	8,51	3,31	7,74	5,40	1,05	3,10	2,10	99,43
4.	51,73	15,30	10,56	3,38	6,61	3,20	1,37	2,14	4,85	99,54 [2])
5.	53,18	18,43	6,46	3,46	6,85	4,55	2,56	3,05	1,98	100,52 [3])
6.	51,02	18,86	6,57	4,68	7,36	5,57	2,10	2,54	2,86	101,56
II. 7.	52,95	19,25	4,57	4,69	9,12	4,12	2,42	2,09	0,71	100,26 [4])
8.	52,48	19,50	5,40	3,27	7,33	3,02	3,97	3,04	3,15	101,16
III. 9.	53,14	17,82	8,69	1,98	7,26	4,58	1,18	1,51	3,36	99,52
10.	56,56	22,26	6,08	—	7,13	2,48	nicht bestimmt			
IV. 11.	55,12	18,43	7,15	0,20	6,97	4,33	1,59	2,98	3,91	100,68

1) Incl. 0,77 CO_2 und Spur von Mn. — 2) Incl. 0,40 PO_5. — 3) Spur von MnO. — 4) Incl. 0,34 CO_2

Augitporphyre.

Demselben Werke entstammen folgende Analysen von *Augitporphyren*. 1. St. Christina im Grödnerthal, Südtyrol. In der dunkelgraugrünen dichten Grundmasse sind sehr kleine gestreifte Feldspathe und gröfsere Augite eingeschlossen, sowie Kügelchen von Chlorophäit und Apatitnadeln. Epidot tritt mitunter in feinen Adern auf. Die Analyse rührt von O. Pawel her. 2. Predazzo (Mulatto); dichte grünlichgraue Grundmasse mit verhältnifsmäfsig gröfseren Feldspathen aber kleineren Augiten. Spec. Gew. 2,798. Analysirt durch W. Holeček. 3. Tekerö, Siebenbürgen, dichte grünlichschwarze Grundmasse ohne Feldspathe und mit nur kleinen Augiten. Das Gestein reich an Geoden. Die unvollendete Analyse wurde durch Gebhardt ausgeführt:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	PO_5	CO_2	Summe
1.	48,44	14,54	11,08	0,76	9,72	6,89	4,07	0,08	3,85	0,47	0,20	100,10
2.	48,79	20,37	3,32	5,17	7,63	3,81	2,28	2,71	1,94	—	2,97	98,99
3.	53,99	20,25	4,92	—	9,89	2,20	nicht	bestimmt.				

K. von Hauer (1) analysirte *Andesite*, Richthofen's *graue Trachyte*. A. Von Ober-Fernezely bei Nagy-Banya auf secundärer Lagerstätte. Ausgeschieden ist der unter I. analysirte Anorthit. v. Hauer macht auf den Gegensatz zwischen der Säuremenge im Gestein und im ausgeschiedenen Feldspath aufmerksam. B. Von Taris Vrch bei Schemnitz. Ausgeschieden der Feldspath unter II. C. Von Dubrik, SO von Eperies mit dem Feldspathe III. D. Tarcsi Vrch bei Schemnitz mit zweierlei Feldspath, deren einer etwas verwittert (IV), der andere frisch ist (V). Kleine Körnchen sind nach Analogie mit F und G Quarz. E. Csonhashegy im Zempliner Comitat. Der auffallend hohe Eisengehalt des eingeschlossenen Feldspaths VI. ist als Oxyd zu berechnen, um der Formel des Andesins zu entsprechen. F und G. Tokaj. Trotz des freien Quarzes, den das Gestein in Körnern von der Zusammensetzung VIII. aufweist, stellt v. Hauer es zu den Andesiten wegen der Säuremenge des Gesteins, die für Rhyolith zu niedrig ist.

Andesit.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe	Spec. Gew.
A	57,48	17,61	7,81	7,22	2,41	2,50	3,35	2,18	100,56	2,604
B	60,26	18,11	6,74	5,00	0,88	2,79	3,49	3,90	101,17	2,498
C	62,18	17,19	6,41	4,43	1,68	1,45	5,37	2,58	101,29	2,523
D	62,45	16,65	6,21	4,88	2,02	2,53	4,25	1,95	100,94	—
E	62,83	15,44	8,67	5,00	1,05	1,47	4,88	3,03	102,37	—
F	62,67	14,94	6,95	5,07	0,71	3,80	5,18	2,00	101,32	—
G	63,05	14,18	6,71	5,40	1,12	3,49	5,65	2,04	101,64	—

*) Glühverlust.

(1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 11, 50 u. 144.

Andesit.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	KO	NaO	X [1])	Summe
I.	45,06	35,57	—	18,31	Spur		0,67	99,61 [2])
II.	57,38	28,31	—	8,13	1,28	4,25	1,60	100,95
III.	55,61	28,64	—	7,00	1,55	5,59	3,24	101,63
IV.	53,01	29,88	—	9,85	2,71	5,02	1,31	101,78
V.	55,07	30,49	—	9,35	n. best.	n. best.	0,75	—
VI.	57,69	21,42	5,39	8,00	2,16	4,18	2,01	100,85
VII.	56,49	22,22	7,61 [2])	8,00	2,21	4,32	0,72	101,57
VIII.	96,28	—	2,55 [2])	0,20	—	—	—	99,03.

1) Glühverlust. — 2) Eisenoxyd. — 3) Spur von MgO.

Unter dem Namen *Fulguritandesit* beschreibt H. Abich (1) eine eigenthümliche Abänderung des feinkörnigen hornblendereichen Andesits, der den Gipfel des kleineren Ararats bildet. Zahllose Blitzschläge haben nämlich wurmförmige Aushöhlungen mit Verglasungen zurückgelassen und das sonst dichte Gestein in ein cavernöses verwandelt. Auch andere Punkte des armenischen Hochlandes zeigen derartige, schon von Humboldt u. A. beobachtete Einwirkungen von Blitzen.

Nephelindolerit.

F. Sandberger (2) wies bei einer mikroscopischen Untersuchung des *Nephelindolerits* vom Katzenbuckel neben Nephelin und Glimmer Augit, Apatit, Magneteisen, Sanidin, Titanit, Nosean, Pleonast, Magnetkies und Leucit (?) nach. H. Rosenbusch (3) liefert Analysen verschiedener Varietäten, die er als 1. basaltischer Nephelinit, 2. Nephelinitporphyr, 3. porphyrartiger Nephelinit und 4. doleritischer Nephelinit unterscheidet. Derselbe beschreibt Granat auf Klüften des zersetzten Gesteins :

	SiO_2	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO [1])	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Spc. Gew.
1	45,038	0,118	11,354	13,916	4,890	0,185	7,864	4,618	2,932	7,862	1,518	100,295	3,096
2	48,284	0,177	20,715	6,244	3,584	0,220	2,879	2,316	4,425	11,002	1,496	101,262	2,760
3	44,805	0,446	11,111	9,817	5,825	0,123	9,545	4,884	3,672	6,748	2,959	99,935	2,843
4	42,299	0,653	12,630	15,476	5,075	0,115	8,419	5,235	2,726	5,187	3,593	101,408	2,974

1) Incl. Co und Ni.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 153; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 401; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 436. — (2) Jahrb. Min. 1869, 337. — (3) Aus einer Dissertation in Jahrb. Min. 1869, 485.

Der *Basalt* von Rofsdorf bei Darmstadt zeigt nach zahlreichen, durch Th. Petersen und R. Senfter (1) ausgeführten Analysen eine mittlere Zusammensetzung von : Basalt.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	CO_2	HO	Summe
40,53	1,80	14,89	1,02	11,07	0,16	14,62	8,02	1,95	2,87	1,32	0,17	1,44	99,86.

Aufserdem Spuren von Cr_2O_3, F, Cl, S, NiO, CoO, BaO.

Spec. Gew. 3,043. Der in Salzsäure unlösliche Rest betrug 27,40 pC. der Gesammtmenge und enthielt in 100 Theilen :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
45,80	8,50	8,43	Spur	24,85	12,42,

also thonerdehaltiger Augit.

Hiernach berechnet Petersen die näheren Bestandtheile des Gesteins auf :

Feldspath	Augit	Olivin	Titanmagneteisen	Apatit	Kohlens. Kalk
46,36	27,40	17,60	4,86	3,23	0,40,

wobei die procentische Zusammensetzung des Feldspaths nach A., die des Olivins nach B. angenommen wurde :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO
A.	46,70	27,09	—	12,72	—	4,20	6,19	3,10
B.	35,57	—	38,18	—	26,25	—	—	—

Die von Sandberger ausgeführte mikroscopische Untersuchung ergab Augit, Chrysolith, einen triklinen Feldspath und Magneteisen als Gesteinsbestandtheile, während sich hexagonale Schnitte (Apatit) nicht nachweisen liefsen.

Das gegenseitige Verhältnifs zwischen Basalt, Anamesit und Dolerit deutet Petersen so, dafs für ihn Anamesit und Dolerit nur zwei mehr oder weniger dichte Varietäten von chemischer Identität, Basalt dagegen ein chemisch verschiedenes Gestein ist.

In dem durch Auftreten des polaren Magnetismus ausgezeichneten *Basalt* von der *Dornburg*, Nassau, fand Kos-

(1) Jahrb. Min. 1869, 36; J. pr. Chem. CVI, 77.

mann (1) neben 1,62 pC. Wasser 3,215 Magneteisen und 1,95 FeO, TiO_2, sowie 0,05 Cu, was 0,15 pC. Kupferkies entsprechen würde. In den den Basalt begleitenden Tuffen treten Hornblende und Augitkrystalle neben einander auf, sowie ein (?) Spinell (2). Der mikroscopische Schliff läſst solche Spinelle und Pleonaste erkennen.

An Untersuchungen des Basalts vom *Kammerbühl* und anderen Fundorten auf ihren Gehalt an Carbonaten knüpft F. Mohr (3) Schluſsfolgerungen zur Stützung Seiner bekannten Ansichten über die Genesis des Basaltes, die in Kosmann (4) einen Gegner finden.

Basaltische Laven.

A. von Lasaulx (5) bestimmte die specifischen Gewichte der *basaltischen Laven* des Puy Gravenoire, Auvergne, und fand, daſs dieselben für die glasig erstarrten am niedrigsten, für die krystallinisch-steinig erstarrten am höchsten sind, während die glasig-krystallinisch erstarrten die Mitte halten. So ergab eine schaumige Schlacke ohne jede Spur krystallinischer Ausbildung 1,93, eine poröse Lava mit glasiger Grundmasse aber unter dem Mikroscope deutliche Krystallauscheidungen zeigend = 2,49, eine Bombe mit Augitkrystallen aber glasiger Grundmasse 2,73, eine vollkommen krystallinische Lava 2,79. Die Untersuchungen zeigen, daſs die Differenzen zwischen den specifischen Gewichten basaltischer Laven und ächter Basalte nur unbedeutend sind. Zugleich giebt Er die Analyse der obigen Lava von 2,49 spec. Gew.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
49,57	19,77	11,36		10,71	4,31	1,28	2,26	0,56	99,82.

Gegen Seine Schluſsfolgerungen verwahrt sich Mohr (6), was eine Gegenäuſserung von Lasaulx (7) zur Folge hat.

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 79. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1202. — (3) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 150. — (4) Ebendas. S. 192. — (5) Pogg. Ann. CXXXVI, 509; Chem. News XIX, 287. — (6) Pogg. Ann. CXXXVIII, 330. — (7) Pogg. Ann. CXXXVIII, 640.

Vesuvlaven.

C. W. C. Fuchs (1) hat Seine Untersuchungen der *Laven des Vesuvs* (2) fortgesetzt und theilt ferner folgende Analysen mit : I. Lava von 1737. Dichte schwärzlichgraue Grundmasse, durch ziemlich zahlreiche Augite porphyrartig. In der Grundmasse sind unter der Loupe kleine Leucite und braune Glimmerblättchen zu entdecken. Spec. Gew. 2,822. — II. Lava von 1802. Schwärzlichgrau mit zahlreichen weifsen Punkten (Leucit); nur wenige Augitindividuen sind porphyrartig eingewachsen; das Gestein ist reich an Blasenräumen. Spec. Gew. 2,776. — III. Lava von 1804. Die feinkörnige Grundmasse läfst unter der Loupe Augit- und Leucitkörner entdecken; Augit ist aufserdem porphyrartig eingewachsen. Spec. Gew. 2,810. — IV. Lava von 1806. Sehr feinkörnig, sandig auzufühlen, durch unregelmäfsige Augitstückchen porphyrartig; die Grundmasse bilden Leucit- und Augitkörnchen. Spec. Gew. 2,810. — V. Lava von 1809. Dunkel, hart, durch zahlreiche und grofse Augiteinsprenglinge porphyrartig. Die Augite zeigen theils regelmäfsige Durchschnitte, theils sind sie Bruchstücke gröfserer Individuen. Glimmerblättchen sind klein und spärlich. Die Grundmasse läfst unter der Loupe zahlreiche graue Leucitkörner erkennen. Spec. Gew. 2,783. — VI. Lava von 1810. Unter den neuen Vesuvlaven enthält diese die gröfsten und zahlreichsten Leucite, dagegen fast gar keine Augite. Die Leucite sind oft zertrümmert und zeigen Einschlüsse von Lavamasse oder Augit. Die schwarze Grundmasse ist sehr hart und löst sich unter der Loupe nicht in ein Mineralgemenge auf. Spec. Gew. 2,792. — VII. Lava von 1813. Grundmasse sehr dicht, ohne Poren und Hohlräume, nur unter der Loupe sich als Mineralgemenge darstellend; kleine Augite rufen eine undeutliche Porphyrstructur hervor. Spec. Gew. 2,785. —

(1) Jahrb. Min. 1869, 42 u. 169. — (2) Jahresber. f. 1866, 966; f. 1867, 1080.

Vesuvlaven. VIII. Lava von 1822. Dicht und steinartig mit nur wenigen kleinen Augiteinsprenglingen und ebenfalls seltenen Glimmerblättchen. Spec. Gew. 2,777. — IX. Lava von 1832. Dunkelgraue Grundmasse mit kleinen Leuciten und etwas braunschwarzem Glimmer, aber ohne Augiteinsprenglinge. Spec. Gew. 2,753. — X. Lava von 1839. Dunkelgrau; die seltenen stark glänzenden Leucitkörner sind innig mit der dichten Grundmasse verbunden. Die Augite ebenfalls wenig zahlreich und klein; noch spärlicher sind braune Glimmerblättchen und Olivin. Spec. Gew. 2,807. — XI. Lava von 1848. Die dichte, sehr dunkle Grundmasse enthält zahlreiche Leucite in der ohngefähren Gröfse von 1 MM. Die Augite sind nicht sehr zahlreich. Spec. Gew. 2,746. — XII. Lava von 1855. Die Grundmasse ist schwarz, halbglasig bis feinkörnig und enthält zahlreiche Leucite eingesprengt. Augit ist in ausgeschiedenen Krystallen nicht vorhanden. Spec. Gew. 2,742 (1). — XIII. Lava von 1858. Die Grundmasse ist vollkommen glasartig und schillert in Regenbogenfarben. Augit ist nicht zu erkennen, dagegen etwas Olivin und zahlreiche Leucitkörner. Spec. Gew. 2,819 (2). — XIV. Asche von 1861. Unter der Loupe als verkleinerte Lavamasse von sehr dichter Beschaffenheit erkennbar. Beigemengt sind kleine Leucitkörner, nur selten Augitbruchstücke, deutlicher und häufiger Olivin. — XV. Lava von 1866. Dicht, steinartig, mit zahlreichen Leuciten, die oft mit Lavamasse imprägnirt sind. Unter der Loupe erkennbare Glimmerblättchen sind sehr zahlreich. Spec. Gew. 2,760. — XVI. Lava von 1867 bis 68. Grau, deutlich krystallinisch, fast sandartig, übersäet mit kleinen glänzenden Punkten eines unbestimm-

(1) Auch von St. Claire-Deville analysirt. Fuchs führt die Resultate an. — (2) Dieselbe Lava wurde von Rammelsberg analysirt. Aufser den durch Fuchs zuerst oder wiederholt analysirten Laven existiren noch Analysen der Lava von 1811 durch Rammelsberg, der von 1834 durch Abich, die in der Fuchs'schen Arbeit citirt sind.

baren Minerals. Augiteinsprenglinge sind selten und klein. Vesuvlaven.
Spec. Gew. 2,791 (1) :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I.	48,28	19,89	6,94	4.58	9,58	4,72	4,57	1,69	100,25
II.	47,95	20,28	6,59	4,49	9,25	4,16	6,99	1,61	101,32
III.	46,90	20,65	6,12	4,89	9,30	4,28	5,23	3,40	100,77
IV.	48,29	21,44	6,03	4,92	8,45	3,46	4,33	3,70.	100,62
V.	47,65	19,68	6,14	4,83	8,97	3,90	6,40	2,74	100,31
VI.	46,78	20,73	6,02	5,44	9,69	4,46	4,64	2,57	100,83
VII.	47,98	20,19	5,97	4,75	8,94	3,58	6,49	1,77	99,67
VIII.	47,68	19,26	6,31	5,03	10,13	3,33	6,33	2,18	100,25
IX.	47,86	19,83	6,87	4,68	9,43	3,71	5,89	2,51	100,78
X.	48,17	20,11	6,35	4,46	10,01	3,98	6,26	1,87	101,21[1])
XI.	48,41	20,85	6,57	4,52	9,28	3,76	4,34	3,21	100,94
XII.	48,09	20,12	6,72	4,32	9,37	4,19	5,69	2,62	101,12
XIII.	48,12	19,97	7,01	4,99	10,15	4,11	4,49	2,19	101,03
XIV.	46,59	19,22	6,96	5,76	11,54	6,01	3,70	1,48	101,26
XV.	47,57	21,15	6,94	5,24	9,17	3,55	3,25	3,76	100,63
XVI.	46,94	21,35	7,27	4,96	9,69	3,78	5,57	1,62	101,19[2]).

[1]) 0,0012 $MnSO_4$. — [2]) 0,008 MnO.

Die Hauptresultate der durch diese 16 Analysen abgeschlossenen umfangreichen Arbeit lassen sich in den Sätzen zusammenfassen : So complicirt die mineralogische Zusammensetzung der Laven ist (7 bis 8 Mineralien regelmäſsig, mitunter auſserdem noch 4 bis 5), so wenig different ist die chemische Zusammensetzung. Die groſsen Leucite und Augite und ein Theil der mikroscopischen zeigen Einwirkungen der glühenden Lava, die ihre Präexistenz vor dem Erguſs wahrscheinlich machen. Eine bestimmte Reihenfolge in der Bildung der Mineralien ist nicht zu constatiren. Die meisten Laven zeigen auſser den mineralischen Bestandtheilen auch noch amorphe Glasmasse.

F. Kreutz (2) untersuchte die Vesuvlaven von 1868 mikroscopisch. Die grüne glasige Grundmasse ist sehr

(1) Auch diese Lava wurde bereits, aber mit bedeutend abweichenden Resultaten von Silvestri analysirt. Vgl. Compt. rend. LXVI, 677 u. Jahresber. f. 1868, 1031. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 177.

zurücktretend gegen die Einschlüsse. In den Leuciten wies Er neben Augiten, Magneteisen, Beloniten und Nephelinen (?) auch Glasmassen mit krystallähnlichen Umrissen nach. Besonders macht Er auf das Fehlen von Glaseinschlüssen im Magneteisen aufmerksam. Neben Leucit, Augit, triklinem Feldspathe und Sanidin treten sehr dünne Rhomben und Rhomboïde auf, die man für Magnesiaglimmer zu halten versucht wäre, wenn die gemessenen Winkel nicht vielmehr auf Sanidin hinwiesen.

Aetnalaven. O. Silvestri (1) analysirte die *Lava* des *Aetna's* von 1865, deren mittleres spec. Gew. = 2,771. Er fand neben Spuren von Ti, P, Fe_2O_3 und V :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
49,95	18,75	11,21	0,49	11,10	4,05	0,70	3,71	0,23	100,19.

Die weifsen Ueberzüge der erkalteten Laven bestanden aus :

NaCl	KCl	NaO, CO_2	NaO, SO_3	HO
50,19	0,50	11,12	1,13	37,06
63,02	0,27	6,49	—	30,22
76,01	0,03	2,11	0,75	21,10.

Der Absatz einer sehr heifsen Fumarole am Boden eines Kegels war zusammengesetzt aus 30 pC. Chlorkupfer, 56,5 pC. Kupferoxyd und 13,5 pC. Wasser; andere Fumarolen setzten Salmiak mit schwefels. Ammoniak, Eisenchlorid, Eisenglanz und Schwefel ab, wieder andere neben Salmiak und schwefels. Ammoniak auch kohlensaures.

Kalkstein. Nach R. Hoffmann (2) ist bei Cheynov unweit Tábor in Böhmen ein grofsblätteriger krystallinischer *Kalkstein* in Gneis eingelagert, der nach abwärts ganz allmälig in ein dichtes Gestein übergeht. Diese Aenderung ist zugleich eine chemische, indem das Gestein immer dolomitischer wird, wie folgende vier Analysen zeigen, für die das

(1) J. Roth'sche Bearbeitung des italienischen Originals in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 221. — (2) J. pr. Chem. CVI, 361. In Analyse II. ist ein Druckfehler.

Kalkstein.

Material von I. und II. aus den oberen Lagen, III. aus den unteren, IV. aus den untersten stammt :

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Rückstand (Verlust)	Summe	Spec. Gew.
I.	98,001	0,101	—	0,132	0,263	1,503	100,00	2,711
II.	98,418	0,006	0,346	—	—	1,167	100,00	2,720
III.	60,861	30,511	1,591	1,192		5,845	100,00	2,853
IV.	57,809	39,186	0,628	—		2,377	100,00	2,861.

Aus diesem Verhalten schliefst Hoffmann auf eine Dolomitisirung durch aufsteigende Wässer mit Gehalt an $MgO, 2CO_2$.

Derselbe (1) analysirte den graulichweifsen und schwarz geränderten *Kalkstein,* der bei Raspenau in Böhmen Eozoonriffe überlagert. Er fand :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Rückstand
93,093	4,708	2,332.

Die schwarzen Partieen enthielten 1,1 pC. C.

Dolomite.

Ein *Zechsteinplattendolomit* aus dem Bohrloche der Schönborner Quelle zu Kissingen enthält nach F. Sandberger (2) neben sehr vielem Bitumen, Eisenkies und thonigem Rückstand in der Lösung aufser FeO, Al_2O_3 und SiO_2 60,20 pC. CaO, CO_2 und 17,22 pC. MgO, CO_2.

Löfs.

F. Sandberger (3) publicirt in einer Arbeit, welche ihrem Hauptinhalte nach die Bedingungen der Bildung des Löfses behandelt, vier *Löfs*analysen, von W. Wicke ausgeführt. Da der Abdruck des Orginals sowohl im Text als in den Zahlen an Druckfehlern überreich ist, so giebt unser Referat die von Wicke gefundenen Zahlen nach brieflichen Mittheilungen desselben und legt *diese* Werthe der Berechnung zu Grunde. 1. *Löfs* von der Kapelle

(1) J. pr. Chem. CVI, 361. — (2) Verhandlungen d. physic.-med. Ges. zu Würzburg [2] I, 159. — (3) Journ. f. Landwirthschaft [2] IV, 213; Jahrb. Min. 1870, 247. Den Druckfehlern des Originals fügt das Excerpt noch anderweitige Fehler durch Auslassung wichtiger Punkte bei, welche die Ansichten Sandberger's über die Bildung des Löfses vollständig entstellen.

Löſs. am Spieſs bei Ems, 2. aus dem Erbenheimer Thale bei Wiesbaden, 3. von Heidingsfeld bei Würzburg, 4. von Mauer im Elsenzthale (N. Baden), A. der in Salzsäure lösliche Theil, B. der unlösliche Theil, C. Bestandtheile unter Berechnung der Carbonate.

	SiO_2	CO_2	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe	X [1])	Y [2])
A.1.	4,15	5,74	0,15	1,90	3,90	7,80	1,55	0,58	—	25,77	—	—
2.	7,88	4,55	0,48	0,49	3,56	7,73	1,69	0,31	0,57	27,26	—	—
3.	3,04	12,96	0,14	1,06	3,07	13,98	2,22	0,31	0,12	36,90	—	—
4.	3,86	13,92	0,41	2,90	1,35	16,40	2,85	0,12	—	41,81	—	—
B.1.	60,13	—	—	6,67	2,48	0,60	0,65	1,42	—	71,95	0,80	98,52
2.	58,80	—	—	8,19	4,14	0,82	Spur	0,26	0,56	72,77	0,53	100,56
3.	51,47	—	—	6,71	1,50	0,80	Spur	0,90	0,79	62,17	0,72	99,79
4.	48,52	—	—	3,70	1,40	0,41	Spur	1,10	1,27	56,40	0,81	99,02

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	X [1])	Y [2])
C.1.	13,05	—	64,28	6,38	8,57	1,09	2,20	2,00	—	0,15	0,80	98,52
2.	10,34	—	66,68	7,70	8,68	2,76	1,69	0,57	1,13	0,48	0,53	100,56
3.	24,96	3,78	54,51	4,57	7,77	0,80	0,42	1,21	0,91	0,14	0,72	99,79
4.	29,29	1,97	52,38	2,75	6,60	0,41	1,91	1,22	1,27	0,41	0,81	99,02

1) HO und organische Substanz. — 2) Gesammtsumme.

Von sonstigen, schon früher publicirten Löſsanalysen zieht Sandberger nur drei zur Discussion heran, weil Er nur von diesen Fundorten (Siebengebirge, Bonn und Pitten in Oesterreich) auch von geologischer Seite her nachweisen kann, daſs sie *ächten* Löſs betreffen. Die kalkigen Concretionen, sogenannten *Löſskindchen*, aus dem Löſse des Heidenberges bei Wiesbaden, enthalten 55,22 CaO, CO_2, 17,76 MgO, CO_2, 4,95 Eisenoxydhydrat, 21,35 Quarzsand und Thon, Summe 99,28.

Gasexhalationen. Fouqué und Gorceix (1) analysirten eine Reihe von *Gasen*, theils aus den *Lagonien Toscana's*, theils aus den *Apenninen*. Die ersten (1—4) zeichneten sich vor den letzteren durch hohe Temperatur (nahe 100°), sowie durch

(1) Compt. rend. LXIX, 946; Chem. News XX, 238.

den Gehalt an H aus. Wie ein Vergleich mit den 1856 von Sainte-Claire Deville und Leblanc angestellten Analysen beweist, haben sie sich in ihrer Zusammensetzung in diesem Zeitraum nicht geändert :

Gasexhalationen.

	HS	CO_2	N	H	C_2H_4
1. Larderello . . .	4,20	90,47	1,90	1,43	2,00
2. Castell nuovo . .	3,76	92,63	1,08	0,90	1,63
3. Sasso	5,43	88,33	1,55	2,01	2,55
4. Serrazzano . . .	6,10	87,90	2,93	2,10	0,97
5. Barigazzo . . .	—	1,58	1,81	—	96,61
6. Monte Creto . .	—	0,53	1,22	—	98,25
7. Bocca Suolo a) . .	—	2,32	1,52	—	96,16
8. „ „ b) . .	—	2,38	0,30	—	97,32
9. Veta	—	1,51	2,14	—	96,35
10. San Venanzio . .	—	0,52	10,16	—	89,32
11. Sassuolo . . .	—	0,56	1,38	—	98,06
12. Salvarola . . .	—	0,79	3,63	—	95,58
13. Pietra mala, Vulcano	—	1,54	2,27	—	96,19
14. „ „ Vulcanello	—	1,75	0,77	—	97,48
15. „ „ Acqua buja	—	0,74	0,41	—	98,85
16. Bergullo . . .	—	0,48	0,59	—	98,93
17. Riolo	—	1,01	1,64	—	97,35
18. Sassuno	—	1,14	0,39	—	80,60
19. San Martino del Pedriolo	—	1,12	6,20	—	92,68
20. Poretta, Leone . .	—	5,97	4,61	—	89,42
21. „ Gasometer .	—	2,52	1,57	—	95,91
22. „ Bovi . .	—	5,72	2,06	—	92,22
23. „ Marte . .	—	5,06	2,78	—	92,16
24. „ Puzzola .	—	1,84	6,68	—	91,48
25. „ Vecchia .	—	2,02	7,23	—	90,75
26. „ Sasso cardo	—	2,05	3,13	—	94,82
27. Fosso di bagni . .	—	0,61	8,04	—	91,35
28. Gaggio Montano . .	—	1,23	2,01	—	96,76.

Nr. 18 enthält aufserdem noch 17,87 C_4H_6. Unter den Gasen 5—28 besitzen die von Porretta allein eine höhere Temperatur von 25 bis 40°. Häufig sind Quellen, heifse oder kalte, in beiden Fällen aber stets reich an NaCl, mit den Gasausströmungen eng verknüpft. Durch den Geruch schon zeigen sie mitunter Gehalt an Dämpfen flüssiger Kohlen-

Gasexhalationen

wasserstoffe, welche auch bisweilen den benachbarten Boden bis zur Bildung wahrer Petroleumquellen imprägniren. Demungeachtet glauben die Verf. nicht an das Auftreten reicher Erdölquellen, wegen des Fehlens höher werthiger Kohlenwasserstoffe, die nur bei Sassuno (Nr. 18) durch C_2H_2 angedeutet sind. Ihrer Lage nach bilden die Orte zwei Linien parallel zu den Apenninen, von denen die erste höher gelegene als tiefsten Punkt Porretta (375 M.), als höchsten Barigazzo und Pietra mala (über 1000 M.), aufserdem Bocca Suolo, Monte Creto, Gaggio Montano und Fosso di bagni enthält. Die übrigen Beobachtungsorte liegen in einer zweiten, um 30 Kilometer nördlicher und nur um weniges höher als die lombardische Ebene. Nur bei den letzteren tritt die Salsenbildung und zwar fast als Regel auf, während der felsige Boden der Orte erster Linie ein Heraufreifsen schlammiger Theile nicht erlaubt.

O. Silvestri (1) fand in den Fumarolengasen, welche zweien der beim Ausbruch des Aetna 1865 entstandenen Krater entströmten :

N	O	CO_2	HS
77,28	17,27	5,00	0,45
79,07	18,97	1,61	0,35.

Wasseruntersuchungen. Meerwasser.

A. Boué (2) stellt die Beobachtungen über gefärbtes Seewasser und dessen Phosphorescenz zusammen.

J. Hunter (3) untersuchte den Gehalt an Gasen im *Meerwasser des atlantischen Oceans* in verschiedenen Tiefen. Die Proben I. wurden am 23. Juli 1869 unter 47°39′ Breite und 11°33′ Länge aufgefangen. II. Am 27. Juli 1869 unter

(1) J. Roth'sche Bearbeitung d. italienischen Originals in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 233. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 251. — (3) Chem. Soc. J. [2] VIII, 16; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 720; fälschlich unter dem Namen Carpenter's; Chem. Centr. 1870, 404.

49°12′ Breite, 12°52′ Länge. III. Am 20. Juli unter 50°38′ Breite und 9°27′ Länge. IV. Am 21. Juli unter 48°50′ Breite und 10°57′ Länge. V. Am 23. Juli ohne Angabe des Ortes. Bei I. und II. betrug das spec. Gew. des Wassers von der Meeresoberfläche 1,0275, bei III. 1,0267, bei IV. 1,0277. Meerwasser.

A. Tiefe in Faden. B. Temperatur (Fahrenheit). C. Specifisches Gewicht. D. Sauerstoffgehalt in Grm. auf 250 CC. E. Gesammtmenge des Gases in 100 CC. auf 760 MM. und die ursprüngliche Temperatur der Wasserprobe reducirt. F. Bestandtheile in 100 Volumen Gas:

	A.	B.	C.	D.	E.	F.		
						CO_2	N	O
I.	2090	36,4	1,0273	0,0016	2,80	35,92	43,54	20,54
	1750	36,8	1,0275	0,0012	—	34,10	45,20	20,70
	1500	37,2	1,0275	0,0017	2,87	31,76	48,04	20,20
	1250	37,7	1,0275	0,0015	2,90	32,00	47,74	20,26
	1000	37,8	1,0275	0,0010	2,60	30,10	49,20	20,70
	750	41,4	1,0273	0,0006	2,20	28,62	49,44	21,94
	500	47,8	1,0274	0,0010	2,80	28,10	49,70	22,20
	250	50,5	1,0274	0,0014	2,70	25,12	52,42	22,46
II.	862	39,8	1,0275	0,001	3,5	48,28	34,50	17,22
	800	42,0	1,0277	0,001	2,8	33,75	48,46	17,79
	750	42,5	1,0275	0,0012	2,8	31,92	49,32	18,76
	700	43,7	1,0275	0,0013	—	31,03	49,66	19,31
	650	44,4	1,0275	—	2,4	30,00	50,20	19,80
	600	45,5	1,0275	0,0005	2,4	28,34	51,52	20,14
	550	46,4	1,0275	0,0009	2,6	29,06	50,24	20,70
	500	47,4	1,0275	0,0014	2,2	27,26	—	—
	450	47,6	1,0275	0,0005	2,8	24,73	53,09	22,18
	400	48,5	1,0275	0,0014	2,5	—	—	—
	350	49,2	1,0273	0,0015	—	—	—	—
	300	49,6	1,0273	0,0018	—	—	—	—
	250	50,3	1,0273	0,0019	—	—	—	—
	200	50,5	1,0273	0,0017	—	—	—	—
	50	53,4	1,0273	0,0014	2,2	—	—	—
III.	74	49,5	1,0267	0,001	—	37,88	45,63	16,49
IV.	0	—	1,0277	0,0002	—	3,27	59,63	37,10
	725	44,2	1,0276	0,0024	2,2	24,85	57,02	18,13
V.	0	—	1,0276	0,0012	2,4	24,37	50,07	25,56.

Meerwasser.

Im Anschlufs an diese Arbeit, welche so auffallend geringen Gehalt an Gasen im Meerwasser nachwies, untersuchte Mc Leod (1) *Themsewasser* (A) und *Meerwasser* (B), bei *Worthing* aufgefangen, das 21 Monate lang behufs Sättigung mit Gasen in Berührung mit atmosphärischer Luft gehalten worden war. Er fand in 100 Volumen:

	N	O	CO_2	Summe
A	1,398	0,619	4,180	6,197
B	1,104	0,572	2,620	4,296.

Der angeblichen Beobachtung, Meerwasser aus der Tiefe entnommen verrathe durch Aufbrausen seinen Gasreichthum, wird bei der durch diese Arbeiten in der Chemical Society of London hervorgerufenen Debatte von allen Seiten widersprochen.

Wir schliefsen das Referat über eine spätere Arbeit J. Hunter's (2) an, die die Zusammensetzung des Meerwassers meist von denselben Orten und Tiefen, welche die Gasanalysen behandeln, zum Vorwurf hat.

I. und II. sind den oben gleich bezeichneten Orten entnommen, III. wurde unter 50°1′ Breite und 12°26′ Länge aufgefangen. A. Tiefe in Faden, B. Totalsumme der Salze in Grammen auf 1 Liter:

	A.	B.	Ca	Mg	SO_3	Cl	Br
I.	2090	36,324	0,8084	1,5925	3,1002	19,1820	0,3114
	1750	36,478	0,5337	1,3030	2,8513	19,3547	0,4192
	1500	36,462	0,5385	1,4394	2,8038	19,5659	0,3081
	1250	36,399	0,5442	1,3695	2,8220	19,3905	0,4230
	1000	36,473	0,5675	1,2275	2,8971	19,4695	0,4302
II.	862	36,433	0,4149	1,2887	3,1906	19,3350	0,4165
	350	36,294	0,4285	1,3708	2,9307	19,2556	0,4525
	800	36,395	0,4560	1,3534	3,1123	19,1927	0,4814
	250	36,345	0,4885	1,3218	2,9436	19,1827	0,4218
	200	36,267	0,4196	1,3534	3,0100	19,1939	0,4605
	150	36,701	0,4800	1,3470	2,9619	19,3844	0,4093
	100	36,618	0,4116	1,2259	2,7384	19,6770	0,3749
III.	1270	36,607	0,4720	1,3788	3,0260	19,2391	0,4742

(1) Chem. Soc. J. [2] VIII, 36; Chem. Centr. 1870, 197. — (2) Chem. Soc. J. [2] VIII, 144; Chem. Centr. 1870, 404.

Aufserdem analysirte Er den *Schlamm* aus einer Tiefe von 2435 Faden unter 47°38′ Breite und 12°8′ Länge, also nahe dem Orte der mit I. bezeichneten Analysenreihen. Der ursprünglich graue, nach dem Trocknen weifse Schlamm zeigte unter dem Mikroscope viele kleine Schalen, meist aus Kalk, theilweise aus Kieselsäure gebildet. Die Salze, welche durch Verdunsten des Meerwassers beigemengt waren, wurden durch Auswaschen entfernt :

SiO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
23,36	61,34	4,00	5,31	5,91	99,92.

Bitterseen.

H. Bader (1) giebt Nachricht über die *Bitterseen* des Suezkanals und die mit ihnen in Verbindung stehende Salzablagerung.

Quell- und Flufswässer. Deutsche. Kissingen.

F. Sandberger (2) discutirt die geologischen Verhältnisse der Quellen zu *Kissingen* auf Grund des Bohrregisters der Schönbornquelle und kommt zu dem Resultate, dafs der Kohlensäuregehalt der Quelle der Einwirkung des sich zersetzenden Eisenkieses, wie ihn namentlich Dolomite, die Sandberger dem Plattendolomite des Zechsteins zurechnet, in gröfseren und kleineren Partieen massenhaft führen, seine Entstehung verdankt, während die Salzführung auf tiefer liegende Thone, welche bis zu 3,21 pC. NaCl enthalten, zurückzuführen wäre.

Tönnisstein. Lamscheid.

R. Fresenius (3) theilt Analysen des *Tönnissteiner* Heilbrunnens (A.) und des *Tönnissteiner* Stahlbrunnens (B.) im Brohlthale, sowie des *Lamscheider* Mineralbrunnens (C.) auf dem Hundrück mit :

(1) Verh. d. geolog. Reichsanst. 1869, 287 u. 311; Jahrb. Min. 1870, 367. — (2) Verhandl. der physical.-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg [2] I, 159; Jahrb. Min. 1870, 642; Quarterly Journ. of the Geol. Soc. of London XXV, 4. — (3) J. pr. Chem. CVI, 193 u. 206; Chem. News XX, 213.

Tönnisstein. Lamscheid.

In 1000 Gewichtstheilen :

	A.	B.	C.
Schwefels. Kali	0,09900	0,05444	0,004918
„ Natron	0,14763	—	0,006995
Chlorkalium	—	0,03575	—
Chlornatrium	1,41489	0,00911	0,005869
Jodnatrium	0,00001	Spur	Spur
Bromnatrium	0,00080	Spur	Spur
Salpeters. Natron	0,00046	0,00102	Spur
Phosphors. Thonerde Al_2O_3, PO_5	0,00013	0,00045	0,000460
„ Natron 2 NaO, HO, PO_5	0,00018	0,00040	—
Kohlens. Lithion	0,00390	0,00030	0,000802
„ Natron	1,81999	0,63123	0,049529
„ Ammoniak	0,00533	0,00281	0,000545
„ Baryt	0,00006	0,00009	0,000300
„ Strontian	0,00006	0,00120	0,000057
„ Kalk	0,38275	0,37552	0,380305
„ Magnesia	1,07426	0,70976	0,195157
„ Eisenoxydul	0,02138	0,03630	0,051755
„ Manganoxydul	0,00031	0,00269	0,004897
Thonerde an SiO_2 gebunden	—	—	0,000034
Kieselsäure	0,02741	0,04107	0,034456
Summe der festen Bestandtheile	4,99855	1,90214	0,736079
Halbgebundene Kohlensäure	1,49961	0,81568	0,312434
Freie Kohlensäure	2,39334	2,33600	2,818499
Summe aller Bestandtheile	8,89150	5,05382	3,867012

Aufserdem fanden sich Spuren in A. und B. von Fluorcalcium, bors. Natron, organischen Stoffen und Stickstoff, in C. von organischen Stoffen und Stickstoff. Bei Berechnung der kohlens. Salze als Bicarbonate stellen sich folgende Zahlen heraus :

	A.	B.	C.
Doppelt-kohlens. Lithion	0,00622	0,00048	0,001279
„ Natron	2,57546	0,89325	0,070088
„ Ammoniak	0,00777	0,00410	0,000795
„ Baryt	0,00008	0,00011	0,000367
„ Strontian	0,00007	0,00156	0,000074
„ Kalk	0,55116	0,54075	0,547639
„ Magnesia	1,63697	1,08154	0,297382
„ Eisenoxydul	0,02949	0,05007	0,071386
„ Manganoxydul	0,00043	0,00372	0,006771.

Auf Volumen berechnet enthalten 1000 CC. Wasser bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand :

Tönnisstein. Lamscheid.

	an freier CO_2	an freier u. halbgebundener CO_2
von A.	1269,6 CC.	2065,1 CC.
„ B.	1238,0 „	1670,2 „
„ C.	1474,2 „	1637,6 „

	Quellentemperatur	bei Lufttemperatur	Spec. Gew.
A.	10,8°	19°	1,00598 bei 15°
B.	11,5°	18°	1,00270 „ 15°
C.	10,2°	20°	1,00147 „ 23,7°.

In der Minute entströmte A. 3,409 Liter HO und 0,4515 Liter freien Gases, B. 6,3 Liter HO und 4,75 Liter Gas, C. 10 Liter HO und 4 Liter Gas.

Der Vergleich der Analyse von A. mit einer von G. Bischof vom Jahre 1826 zeigt, dafs der Gehalt der Quelle während der 40 Jahre constant geblieben ist; denn eine gröfsere Differenz in Bezug auf den Eisengehalt findet ihre Erklärung in den von Bischof angewandten unvollkommenen Methoden.

Stadtilm. Weimar.

H. Ludwig (1) untersuchte *Ilm*wasser, sowie Quell- und Brunnenwasser von Stadtilm und Weimar auf die Menge der festen Bestandtheile in 1000 Grm. 1. Ilmwasser bei Ilmenau 1864, 2. bei Stadtilm 1863, 3. bei Berka 1863, 4. bei Berka 1864, 5. Park von Weimar, 6. und 7. Quellwässer aus der Nähe von Stadtilm, 8. Brunnenwasser von Oberweimar, 9. Brunnenwasser von Weimar :

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,076	0,071	0,140	0,216	0,483	0,061	0,102	0,625	1,543.

Jena.

Nobak (2) fand in 1000 Grm. des Wassers aus dem Brunnen des pharmaceutischen Instituts zu *Jena*, 1864 geschöpft, in Grammen :

CaO, SO_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	NaCl	NaO, NO_5	X*)	Summe
0,566	0,278	0,082	0,143	0,071	0,660	1,800.

*) Sonstige feste Bestandtheile, darunter organische Substanzen und chemisch gebundenes Wasser.

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 3. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 9.

Dasselbe Wasser lieferte 1861 = 2,420, 1868 = 1,492, 1869 = 1,700 Grm. Salze, also eine beständige Abnahme; denn die letzte Steigerung erklärt sich aus einer längeren Ruhe wegen Nichtbenutzung des Brunnens während der der Zeit der Analyse unmittelbar vorhergegangenen Ferien.

Alexisbad.

Th. Pusch (1) fand in 1000 Grm. des Wassers der Badequelle von *Alexisbad* (Anhalt) :

SiO_2	FeCl	FeO, SO_3	MnO, SO_3	CaO, SO_3	MgO, SO_3	NaO, SO_3	MgCl	X*)	Summe
0,01950	0,10470	0,05629	0,02515	0,10328	0,06015	0,02275	0,01219	0,07750	0,48151

*) Organische Substanz.

Spec. Gew. 1,0076 bei 17,5⁰. Das Wasser reagirt sauer, doch ist keine freie Kohlensäure nachweisbar.

Schlesien.

Den Einfluſs der Aufnahme von *Gruben*wässern aus Steinkohlengruben anf die Zusammensetzung des aufnehmenden Fluſswassers hat Th. Poleck (2) in Gemeinschaft mit Bretschneider vermittelst vieler Analysen der *Birawka* untersucht. Dieses Flüſschen Oberschlesiens nimmt die Wässer der nachbenannten Gruben in der Reihenfolge auf, die die untenstehenden Analysen einhalten, und speist mehrere, früher fischreiche, jetzt öde Teiche ebenfalls in der durch die Anordnung der Analysen gegebenen Reihenfolge :

I. Birawka *vor* Aufnahme von Grubenwasser. II. und III. Grubenwasser der consolidirten Orzescher Grube am Mundloch und vor dem Einfluſs in die Birawka. IV. Birawka vor Einfluſs der vereinigten Grubenwässer der folgenden drei Gruben. V. und VI. Grubenwasser der Leopoldgrube am Mundloch und vor der Vereinigung mit dem der Robertgrube. VII. Wasser am Mundloch der Robertgrube. VIII. und IX. Wasser der Antonglückgrube am Mundloch und vor Einfluſs in die zwei vereinigten Wässer der beiden eben genannten Gruben. X. Zu-

(1) Arch. Pharm. [2] CXL, 1. — (2) Beiträge zur Kenntniſs der chemischen Veränderungen flieſsender Gewässer. Breslau. Im Auszug: Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 273.

sammensetzung der *drei* vereinigten Wässer vor ihrem Eintritt in die Birawka. XI. Birawka vor Einfluſs des Wassers der Friedrichsgrube. XII. und XIII. Grubenwasser der Friedrichsgrube am Mundloch und vor dem Einfluſs in die Birawka. XIV. Brettmühlenteich. XV. Wasser unmittelbar über dem unter 5. analysirten Sediment. XVI. Schloſsteich. XVII. Kupferhammerteich. Es waren in 10,000 Theilen enthalten :

Schlesien.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.
FeO [1]	—	1,0203	0,1059	0,058	0,0895	—	0,2971	0,1267	0,1124	0,0981	0,093	0,3401	0,0623	0,0837	—	0,0252	0,0252
KCl	0,0158	—	—	—	—	0,079	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	0,1109	—	—	—	0,056	0,110	—	—	—	—	—	0,0877	0,046	0,067	0,067	0,047	0,052
KO, SO_3	0,0991	0,296	0,159	0,0540	0,101	0,155	0,057	0,097	0,099	0,059	0,0451	0,0520	0,025	0,072	0,072	0,050	0,081
NaO, SO_3	—	0,405	0,223	0,1888	0,050	—	0,211	0,229	0,266	0,137	0,1795	0,1214	0,063	0,071	0,071	0,135	0,215
CaO, SO_3	—	6,218	6,071	2,3030	0,859	0,510	1,542	5,967	5,908	2,003	1,9231	3,7400	3,684	2,288	2,288	1,462	1,764
MgO, SO_3	—	3,555	3,219	0,9350	0,079	—	0,846	3,063	3,081	0,983	0,7620	0,9000	1,047	0,764	0,764	—	—
Al_2O_3, 3 SO_3	—	1,660	1,931	0,3816	0,011 [3]	0,017 [3]	0,283	0,783	0,888	0,436	—	—	—	—	—	—	—
MnO, SO_3	—	0,979	0,978	0,1093			0,423			0,566	n.best.	—	—	n.best.	0,134	—	—
NiO, SO_3	—	n.best.	n.best.	0,0207	—	—	0,054	—	—	0,031	n.best.	—	—	n.best.	0,012	0,004 [3]	Spur
FeO, SO_3	—	0,207	0,044	—	—	—	—	0,029	0,029	—	—	—	—	—	4,947	—	—
Fe_2O_3, 3 SO_3	—	5,722	5,590	0,1105	0,017 [3]	0,095 [3]	0,353	5,180	4,092	0,137	0,1500	—	—	0,040 [3]	1,757 [4]	—	—
NaO, CO_2	0,0022	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO, CO_2	0,5180	—	—	—	—	0,090	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,112	—
MgO, CO_2	0,0976	—	—	—	0,180	0,182	—	—	—	—	—	0,0546	—	—	—	0,282	0,373
MnO, CO_2	0,0193	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1870	0,030	—	—	0,008	0,005
FeO, CO_2	0,0435	—	—	—	0,022	0,045	—	—	—	—	—	0,0106	0,006	—	—	0,006	0,002
SiO_2	—	0,460	0,388	0,1800	0,114	0,367	0,140	0,404	0,371	0,180	0,190	0,0500	0,060	0,120	—	0,110	0,100
SO_3 frei	—	1,519	1,059	0,1790	—	—	0,635	—	—	0,133	0,294?	—	—	—	—	—	—
SO_3 in Summe	0,045	12,776	12,025	2,6520	0,632	0,372	2,794	11,605	10,752	2,749	2,091	2,892	2,892	1,946	5,0644	0,959	1,199
HCl	—	0,038	0,060	Spur	—	—	Spur	0,030	0,033	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—
CO_2 in CC.	270,6	n.best.	n.best.	306,5	n.best.	n. best.	1999,4?	n.best.	n.best.	2096,6?	n.best.	297,4	334,5	477,97	—	377,8	317,28
Org. Subst. [2]	0,3426	n.best.	n.best.	0,009	n.best.	n. best.	0,0078	n.best.	n best.	0,022	0,0125	0,0068	0,0095	0,0179	0,4788	0,155	0,135
Summe	1,0865	21,059	19,722	4,4619	1,388	1,507	4,544	18,643	17,220	4,664	3,5436	5,2033	4,921	3,422	—	2,216	2,592

[1]) An Ort und Stelle bestimmt. — [2]) Menge des durch sie zerstörten KO, Mn_2O_7 in Grm. — [3]) Als Oxyd bestimmt. — [4]) Basisches Salz.

Schlesien.

Die Wässer VII., XII., XVI. und XVII. setzten bei der Aufbewahrung Sedimente von der unter 1 bis 4 gegebenen Zusammensetzung ab, das Wasser des Brettmühlenteichs (XIV.) in der Natur das Sediment Nr. 5.

	CaO	Mn_2O_3	Ni_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	SiO_2 [1])	HO	X [2])	Y [3])	Summe
1.	—	1,11	Spur	—	78,09	12,14	—	8,26		0,40	100,00
2.	—	0,46	—	—	55,68	1,28	2,81	23,69		16,08	100,00
3.	—	19,39	6,12	—	42,86	—	—	—		31,63	100,00
4.	—	18,39	2,75	—	11,25	—	5,84	—		61,77	100,00
5.	0,32	0,62	0,11	4,61	25,78	1,22	1,96	8,16	11,97	45,00	99,75.

[1]) lösliche. — [2]) Glühverlust. — [3]) In HCl unlöslicher Rückstand.

Aus den mannigfaltigen Schlufsfolgerungen des Verfassers heben wir folgende hervor. Der Ausgangspunkt der Zersetzungsprocesse liegt in den Eisenkiesen. Sie spielen sich ab so lange, als noch freie Schwefelsäure zu binden und FeO in Fe_2O_3 zu verwandeln ist. Nach Vollendung dieser oxydirenden Processe tritt unter Einflufs der Erdcarbonate und der organischen Substanzen ein Rückbildungsprocefs ein, der bei genügendem Luftzutritt zur Entfernung der Schwefelsäure als Gyps u. s. w. und zur Bildung von Limoniten führt, bei mangelhaftem Luftzutritt dagegen Eisenoxydulsalze bildet und als zweiten Act nach Vollendung dieser Reduction Neubildung von Schwefeleisen veranlafst. Das Nickel kann, da daneben weder Kobalt noch Arsen sich nachweisen liefs, nur Haarkiesen oder Eisennickelkiesen entstammen.

Oesterreichisch-ungarische.

J. Gottlieb (1) analysirte den älteren (A.) und den jüngeren (B.) Johannesbrunnen nächst *Straden* bei Gleichenberg in Steiermark und die Hauptquelle (C.) im Curorte *Neuhaus* bei Cilli in Steiermark. Sie enthielten in 10,000 Theilen :

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 349 u. 357.

Oesterreichisch-ungarische.

	A.	B.	C.
Chlornatrium	5,0874	5,3311	0,0199
Jodkalium	0,0134	0,0145	—
Kohlens. Kali	0,7306	0,5462	—
„ Natron	19,5010	19,6163	—
„ Lithion	0,0211	0,0180	—
„ Baryt	0,0134	0,0121	—
„ Kalk	5,1891	4,9797	1,7084
„ Magnesia	4,6009	4,1624	0,8192
„ Eisenoxydul	0,1443	0,1711	0,0016
Schwefels. Kali	0,0114	0,0243	0,0471
„ Natron	—	—	0,0850
„ Kalk	—	—	0,0928
Salpeters. Kali	0,0790	0,1434	—
Phosphors. Thonerde	0,0233	0,0481	0,0026
Kieselsäure	0,2243	0,2317	0,1017
Summe der festen Bestandtheile	35,6390	35,2989	2,8783
Halbgebundene CO_2	13,0907	12,3773	1,1814
Freie CO_2	23,2363	24,3472	0,6929
Summe aller Bestandtheile	71,9660	72,0234	4,7526.

Spec. Gew. : A. und B. 1,00411, C. 1,00028. Temperatur: A. und B. 12°,1 bei 20°,25 Lufttemperatur, C. 36°,5 bei 16°,5 Lufttemperatur. Wassermenge : A. 56 Liter, C. mit zwei Nebenquellen 450 Liter per Minute.

J. Barber (1) untersuchte die Quellen von *Dorna Watra* (A.) und *Pojana negri* (B.) in der Bukowina, sowie die Jodquelle zu *Roy* (C.) bei Freistadt in Schlesien. Sie enthalten in 10,000 Theilen :

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 405 u. 419; J. pr. Chem. CVII, 255; Chem. Centr. 1870, 164; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 249; Chem. News XX, 214.

Oesterreichisch-ungarische.

	A.	B.	C.
Chlorkalium	0,189	0,612	2,062
Chlornatrium	—	0,157	219,680
Chlorcalcium	—	—	21,384
Chlormagnesium	—	—	7,740
Brommagnesium	—	—	1,016
Jodmagnesium	—	—	0,319
Kohlens. Kali	0,113	—	—
„ Natron	0,308	4,194	—
„ Kalk	0,439	8,252	—
„ Magnesia	0,317	1,820	1,832
„ Eisenoxydul	0,656	0,312	0,505
Schwefels. Kali	—	0,050	—
Kieselsäure	0,429	0,830	0,554
Organische Substanzen	—	—	0,432
Halbgebundene Kohlensäure	0,772	6,443	} 0,594.
Freie Kohlensäure	14,688	18,061	

B. enthält aufserdem noch Spuren von Sr und Li.

Spec. Gew. A. = 1,000604, B. = 1,00231, C. = 1,01824. — Temperatur A. = 10⁰, B. = 9⁰,8. — Aufgelöstes, durch Kochen vertreibbares Gas auf 10,000 Theile bei A. 8076,6 CC., bei B. 10176,97, in beiden Fällen CO_2. Dagegen besteht das Gas der Quelle C. aus 41,39 pC. Kohlensäure, 45,34 Grubengas und 13,27 Stickstoff.

W. F. Gintl (1) fand das Bitterwasser von *Wteln* in Böhmen folgendermafsen zusammengesetzt :

	in 1000 CC. von 14⁰,25 Grm.	in 1000 Grm. Grm.
Chlornatrium	0,311368	0,308210
Schwefels. Natron	2,683442	2,656226
„ Kali	0,050367	0,049856
„ Kalk	2,641500	2,614709
„ Magnesia	5,506864	5,451012
Salpeters. Magnesia	1,065687	1,054878
Eisenoxyd, Thonerde u. Salpetersäurerest	0,020640	0,020430
Kieselsäure	0,004310	0,004266
Organische Substanz u. Spuren von PO_5, SrO, MnO u. AmO	0,700822	0,693714
Summe der festen Bestandtheile	12,985000	12,853301
Kohlensäure (frei)	0,159003	0,157390

Temperatur 6⁰ bis 6⁰,25 bei 13⁰,5 Lufttemperatur.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 463.

Oesterreichisch-ungarische.

E. Glasel (1) analysirte das Mineralwasser von *Rajec-Töplitz* bei Sillein im Trentschiner Comitate. Bei der Zusammenstellung der Resultate bedient Er sich der von von Than (2) angegebenen Methode. Die Quelle, deren Temperatur = 26°,5 R., enthält aufser Spuren von Fe_2O_3, PO_5, J und organischer Substanz in 1000 Th. in Grammen :

Ca	Mg	Na	K	Al	C	S	Cl	Si	X*)
0,1040	0,0395	0,0210	0,0111	0,0028	0,0482	0,0263	0,0049	0,0012	0,2473

Summe 0,5063, direct gefunden 0,5302 neben 0,15334 freier und halbgebundener Kohlensäure.

*) Sauerstoff der Carbonate, Sulfate und Silicate.

Französische.

A. Passy (3) publicirt die von H. Mangon ausgeführten Analysen einer *Quelle* (A.) und des *Aube*wassers (B.) von *Etufs*, Haute Marne, Frankreich. Die Quelle enstammt jurassischen Gesteinen, und setzt dort, wo sie zwei Fälle bildet, bis 30 M. mächtige Tuffe ab, während sie in ihrem oberen horizontalen Laufe frei von Absätzen bleibt. In eine Röhre gefafst kleidete sie dieselbe mit einem sehr harten Absatze aus, der deutliche Jahresringe erkennen liefs. Dicht hinter dem einen Fall (Grand-Tuf) stürzt sie in die Aube. Im Liter enthalten in Grammen, aufser Spuren von Fe :

	Al_2O_3	CaO	MgO	KO NaO	Cl	SO_3	CO_2	X[1])	Y[2])	Summe
A.	0,002	0,127	0,002	0,003	0,004	0,031	0,073	0,007	0,004	0,253
B.	0,010	0,085	0,006	0,006	0,006	0,027	0,054	0,010	0,005	0,209.

1) Gebundenes Wasser und organische Substanzen. — 2) In Säuren unlöslicher Rückstand.

Aufserdem enthielt der Liter an Ammoniak bei A. 0,15, bei B. 0,13, NO_5 bei A. 0,90, bei B. 1,33.

An Gasen, auf 0° und 760 Druck reducirt in CC. :

	CO_2	O	N	Summe
A.	24,9	4,5	14,5	43,9
B.	21,0	5,9	14,1	41,0.

(1) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 295; Chem. News XX, 190. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 692. — (3) Compt. rend. LXVIII, 171.

Französische.

O. Henry (1) untersuchte das Wasser der Quellen von Bagnoles, Département Orne, Frankreich. Die warme Quelle daselbst (Grande Source) hat eine Temperatur von 26 bis 27°, die Eisenquellen (Source des Dames und Source Dufay oder du Jardin), von denen die Quelle des Dames die schwächere ist, 12 bis 13°. Die warme Quelle enthält im Liter :

SO_3	NaCl	NaO, SO_3	3 CaO, PO_5	Fe u. Mn	CaO, 2 CO_2 u. MgO,2CO_2	CaO, SiO_2 u. LiO,SiO_2	X*)	Y**)	Summe
0,0019	0,0600	0,0020	0,0200	0,0005	0,0150	0,0030	0,0270	0,0015	0,1309.

*) Kiesels. Kali und Thonerde. — **) Quellsäuren, Spuren von As.

A. Andouard (2) untersuchte die Quelle von *Beaupréau,* Département Maine-et-Loire, Frankreich. Die Quelle giebt pro Minute circa 3 Liter Wasser von 18° bei einer Lufttemperatur von 21°, das an der Luft sofort Eisenflocken absetzt, freiwillig aber kein Gas entwickelt. Durch Auskochen verliert es pro Liter 51 CC., auf 13° und 764 Druck reducirt, die aus

64 pC. CO_2, 28,5 pC. N und 7,5 pC. O

bestehen. Die festen Bestandtheile wurden zweimal, das zweitemal (B.) nach heftigen Regen bestimmt. Sie ergaben in 10,000 Grm. :

	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	NaO	SiO_2	SO_3	CO_2	Cl	X*)	Y**)	Summe
A.	0,384	0,255	0,206	0,022	0,300	0,153	0,021	0,436	0,318	0,058	0,080	2,233
B.	0,346	0,240	0,147	0,010	0,305	0,123	0,020	0,395	0,291	0,060	0,065	2,002.

*) Organische Stoffe. — **) Verlust. Spuren von Mn und As.

Ein *Sediment* der Quelle enthält in 100 Theilen aufser Spuren von CO_2, Mn und As :

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	X*)	Summe
50,245	2,283	1,300	0,491	41,110	4,567	99,996.

*) Organische Substanzen.

(1) J. pharm. [4] IX, 461. — (2) J. pharm. [4] IX, 336.

Englische. Sh. Muspratt (1) theilt die Analyse einer dritten Quelle (2) von *Harrogate* mit, die der Royal-Sulphur-Spring. Seinen Originalzahlen (Grains auf die Gallone) unter I. fügen wir des besseren Vergleichs wegen unter II. die Umrechnung auf 10,000 Theile Wasser bei. Das alkalisch reagirende Wasser enthielt aufserdem Li, Sr, J und Br in Spuren, sowie 11,80 Cubikzoll HS auf die Gallone (26,74 CC. in 10 Liter):

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	BaO, CO_2	NaCl	KCl	CaCl	MgCl	BaCl	NaS	Summe
I.	18,649	1,783	0,291	538,180	3,103	32,327	27,872	0,494	9,135	631,834
II.	2,664	0,255	0,042	76,883	0,443	4,618	3,982	0,071	1,305	90,262.

Afrikanische. A. Houzeau (3) analysirte das Wasser des *Nils*, in achttägigen Pausen geschöpft: A. Schlamm und unlösliche Theile, B. lösliche Salze, C. Ammoniak, D. Salpetersäure. Die mit ? bezeichneten Daten sind wegen Verlusts der Etiquetten nicht ganz sicher:

Im Liter Gramm :	A.	B.	C.	D.
4. Juli	0,025	0,200	0,0012	n. best.
21. „	0,200	n. best.	0,0012	„ „
28. „	0,450	0,260	n. best.	„ „
4. August ?	0,651	0,250	0,00034	„ „
11. „ ?	0,908	0,283	0,00024	0,00243
18. „ ?	0,912	0,200	0,00007	0,00279
25. „ ?	0,915	0,223	0,00010	0,00280
1. September ?	0,918	0,217	0,00010	0,00240
8. „ ?	1,083	0,217	0,00058	n. best.

Die procentische Zusammensetzung des lufttrockenen *Schlammes* ergab:

Wasser bei 110°	7,70	Thonerde	8,27
Thon und Sand	60,71	Kalksulfat	0,56
Fe_2O_3, MgO u. Phosphate in Spuren	14,70	Org. Substanzen u. Verlust	5,49
Kalk- und Eisencarbonat	0,57	Summe	100,00.

An N waren 0,0504 pC. vorhanden.

(1) Chem. News XX, 26 u. 68. — (2) Jahresber. f. 1868, 1038. — (3) Compt. rend. LXVIII, 612; Chem. News XIX, 179.

C. Méhu (1) analysirte zwei Wässer von *Gran Canaria :* I. *Santa Catalina* (Grm. im Liter zu 1007,18 Grm.) II. *Guadeloupe* (Gramm im Kilogramm) :

	NaCl	KCl	CaCl	NaO, 2 CO_2	KO, 2 CO_2	CaO, 2 CO_2	MgO, 2 CO_2	MgO, SO_3	SiO_3	freie CO_2
I.	6,0921	0,1080	0,2833	—	—	0,1482	1,1654	0,8766	0,1084	1,0112
II.	0,11606	—	—	0,79673	0,01978	0,42251	0,26473	0,10700	0,11850	1,05790

Die Temperatur betrug bei I. 26°,66, bei II. 29°,33. Der bei 180° gewonnene Rückstand 8,47 Grm. bei I. und 1,3311 Grm. bei II.

Amerikanische.

C. U. Shepard (2) analysirte das Wasser eines artesischen Brunnens von *Charleston,* Südcarolina, das unter dem Seite 1233 dieses Jahresberichts erwähnten Lager von Phosphaten entspringt. Die Quelle zeigt 30,7° und bei 15° ein spec. Gew. von 1,0015. A. ist der Gehalt in 100 Theilen fester Substanz, B. in 100 Theilen Wasser :

	A.	B.
Doppelt-kohlens. Natron	52,749	0,1435
Chlornatrium	47,051	0,128
Doppelt-kohlens. Kalk	0,0883	0,000273
„ Magnesia . . .	0,01375	0,0000323
Kieselsäure	0,00102	0,0000238
Kalk-, Eisen- u. Thonerdephosphat	0,0004	0,0000093
Organische Substanz	0,0017	0,0000467
Freie Kohlensäure	—	0,0018
Summe	99,90517	0,27366

Schwefelsäure in Spuren.

Die Reproduction einer Chandler'schen Analyse der *Hathorn*quelle unterlassen wir, weil das uns allein zugängliche Excerpt (3) uncorrigirbare Druckfehler enthält.

---

(1) J. pharm. X, 265; Chem. News XX, 228. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 357. — (3) Aus Journ. of the Franklin Institute in Chem. News XX, 225.

Meteoriten. Allgemeines.

Zu Seinen „Meteoriten in Sammlungen" liefert O. Buchner (1) einen vierten Nachtrag.

Ueber die *Explosionen* der Meteore, welche dem Falle von Steinen vorausgehen, publiciren Delaunay, J. Silbermann und T. L. Phipson (2) theils Beobachtungen, theils theoretische Betrachtungen.

St. Meunier (3) veröffentlicht umfassende Studien über *allgemeine Eigenschaften* und namentlich über die *näheren Bestandtheile* des Meteoreisens und die bei der Trennung zu beobachtenden Methoden. Er liefert eine Reihe interpretirter Analysen. So zunächst für die *Nickeleisen* :

		Fe	Ni	Co	Summe	Spec. Gew.	Formel
I.		?	?	—	—	6,854	FeN_2
II.		85,0	14,0	Spur	99,0	7,380	Fe_6Ni
III.		?	?	—	—	7,850	$Fe_{10}Ni$
IV.	a.	91,9	7,0	Spur	98,9	7,652	$Fe_{14}Ni$
	b.	92,0	7,5	—	99,5	?	

I. Octibbehit, gesammte Masse des Meteoreisens von Octibbeha-County (Mississippi). — II. Taenit aus dem Meteoreisen von Caille (Alpes maritimes). — III. Plessit, ohne Angabe des untersuchten Meteoreisens. — IV. Kamacit, a. aus dem Meteoreisen von Caille, b. von Charcas (Mexico).

Kohleneisen unterscheidet Er als Chalypit, CFe_2 aus dem Meteoreisen von Niakornak (Grönland) und als Campbellit, ärmer an C (1,50 pC., spec. Gew. 7,05), aus dem Meteoreisen von Campbell-County (Tennessee).

Dem *Troilit* giebt Er, im Widerspruch mit der gewöhnlichen Auffassung, die Formel $(Fe, Ni)_7S_8$, auf folgende zwei Analysen fufsend :

	Fe	Ni	Cu	S	Summe	Spec. Gew.
I.	59,01	0,14	Spur	40,03	99,18	4,799
II.	56,29	3,10	—	39,21	98,60	4,780.

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 437 u. 589. — (2) Compt. rend. LXIX, 1004, 1026, 1373. — (3) Ann. chim. phys. [4] XVII, 19; Chem. News XIX, 5 u. 20.

I. Aus dem Meteoreisen von Toluca, II. Charcas. Allgemeines.

Für den *Schreibersit* schliefst Er sich der Formel Fe_4Ni_2P an und giebt folgende Analyse, deren Material aus dem Meteoreisen von Toluca stammt :

Fe	Ni	Co	Mg	P	Summe	Spec. Gew.
57,11	28,35	Spur	Spur	15,01	100,47	7,103.

In zwei *Graphiten* fand Er :

	C	Fe	Ni	Summe	Spec. Gew.
I.	97,3	2,4	Spur	99,7	1,715
II.	98,0	0,9	—	98,9	1,309.

I. Aus dem Meteoreisen von Caille, II. aus dem von Charcas.

Die *Rinde* des Meteoreisens von Toluca analysirte Er getrennt und fand :

Fe_2O_3	FeO	NiO	CoO	Summe	Spec. Gew.
68,93	28,12	2,00	Spur	99,05	4,89,

wonach sie aus einem nickelhaltigen *Magneteisen* bestehen würde.

Unter den *nichtmetallischen Körnern* unterscheidet Er solche die dem Eisen, und solche, die dem Troilit beigemengt sind. Beide Arten sind undeutlich krystallisirt, die ersteren aus dem Eisen von Tuczon (Mexico) hatten ein spec. Gew. von 3,35 und enthielten SiO_2, Fe_2O_3 und MgO. Er hält sie für Hyalosiderit. In den Körnern aus dem Troilit des Eisens von Caille und Charcas konnte Er nur SiO_2 nachweisen und ist nicht abgeneigt, sie für Quarz zu halten.

Hinsichtlich der *Gaseinschlüsse* steht er im Widerspruch mit Graham's (1) Arbeiten, indem Er nur atmosphärische Luft nachweisen konnte. Der Letztere (2) macht jedoch darauf aufmerksam, dafs, da Meunier sich des Quecksilberchlorids zum Auflösen bedient, die metallische Natur des Hydrogeniums eine Abscheidung von Hg

(1) Jahresber. f. 1867, 1045. — (2) Compt. rend. LXVIII, 111.

Allgemeines. *ohne* Entwickelung von H bedingen würde, der Versuch also auch bei Vorhandensein von H resultatlos bleiben mufs.

Theilweise im engsten Anschlusse an die Publicationen Daubrée's (1) unterwirft Er die Veränderungen, welche die Meteoreisen durch Erhitzen, Einwirkung von Säuren, Alkalien und Salzen erleiden, einer eingehenden Betrachtung und kommt zu dem Schlusse, dafs die Widmannstätten'schen Figuren nicht dem Schreibersit, sondern dem Taenit ihre Entstehung verdanken, da sie bei der Einwirkung von geschmolzenem Kali ebenso erscheinen, als bei der von Säuren, während der Schreibersit durch ersteres Reagens angegriffen wird. Als Classificationsprincip schlägt Er das Vorwalten einer oder mehrerer Nickeleisenverbindungen vor und giebt unter Beifügung von Beispielen das Schema :

I. Meteoreisen, ausschliefslich oder vorwaltend aus nur *einem* Nickeleisen bestehend und zwar aus :

1. *Octibbehit*, $FeNi_2$: Octibbeha;
2. *Taenit*, Fe_6Ni : Tazewell;
3. *Kamacit*, $Fe_{14}Ni$: Nelson.

II. Mengungen *zweier* Nickeleisen und zwar aus :

4. *Taenit* und *Kamacit* : Caille;
5. *Taenit* und *Plessit* : Jewel Hill;
6. *Taenit* und *Campbellit* : Campbell County.

III. Mengungen *dreier* Nickeleisen und zwar :

7. *Taenit*, *Kamacit* und *Plessit* : Burlington.

Deutsche Meteoriten. Krähenberg. O. Buchner (2), G. vom Rath (3), Ch. E. Weifs (4) und G. Neumayer (5) schildern den am 5. Mai 1869

(1) Jahresber. f. 1867, 1044. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 176. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 328; J. pr. Chem. CVIII, 163; Sitzungsber. d. niederrheinischen Ges. zu Bonn 1869, 89; Jahrb. Min. 1870, 231; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 253. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 617; Jahrb. Min. 1869, 727. — (5) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 229; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 400.

gefallenen Meteoriten von *Krähenberg* bei Zweibrücken, vom Rath unter Beifügung der chemischen Analyse. Der Meteorit bildet ein abgeplattetes Sphäroïd und läfst bis 8 MM. tiefe Furchen, die von dem excentrisch liegenden Scheitel nach dem Rande hin ausstrahlen, erkennen. Durchmesser circa 30 CM., bei 17 bis 18 CM. Höhe. Ein Stück, von dem etwa ein Zehntel schon losgetrennt, wog circa 16 Kilogrm. In einer Grundmasse, die sich unter dem Mikroscope in kleine weifse Körner auflöst, liegen dunkle Kugeln und gelblich-weifse Körner, die letzteren wohl Olivin. Aufser mehreren unbestimmbaren Mineralien lassen sich Magnetkies, Nickeleisen und (nach vom Rath) Chromeisen erkennen. Umgeben ist der Stein mit einer circa $^1/_2$ MM. dicken Schmelzrinde. Spec. Gew. 3,4975 bei 18°, mit anhängender Schmelzrinde 3,449 bei 20°, der unmagnetischen Theile (Silicate, Schwefeleisen, Chromeisen) 3,446 bei 20°. An Nickeleisen enthält die Masse 3,5 pC., aus 84,7 Fe und 15,3 Ni bestehend, also ungefähr Fe_5Ni entsprechend. Der Magnetkies wurde einmal zu 5,52 pC., das anderemal zu 5,72 pC. bestimmt. Die Analyse A. enthält alle Theile nach Abzug des Nickeleisens, B. die Silicate :

Krähenberg.

	Chromeisen	Magnetkies		Silicate						
		S	Fe	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	MnO	NaO (Verlust)
A.	0,94	2,25	3,47	43,29	0,63	25,32	2,01	21,06	Spur	1,03
B.	—	—	—	46,37	0,67	27,13	2,15	22,56	—	1,12.

Die Abwesenheit von Cu und Zn wurde constatirt, Co und P blieb zweifelhaft. Die Silicate neben Olivin müssen säurereicher sein, vielleicht Enstatit und Shepardit. Der Kalk- und Thonerdegehalt kann keinem Anorthit oder Labrador entstammen, denn er gehört zum unlöslichen Theile der Silicate.

Oesterreichische Meteoriten. Breitenbach.

N. S. Maskelyne (1) untersuchte die beiden Mineralien, welche sich in den Hohlräumen des Meteoreisens

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 370; Chem. News XIX, 182; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 166 u. 199.

Breitenbach. von *Breitenbach* in Böhmen vorfinden. Das eine blafsgrüne enthält bei einem spec. Gew. von 3,23 :

SiO_2	MgO	FeO	Summe
56,101	30,215	13,583	99,899

der Formel $(MgO,FeO)SiO_2$ entsprechend. Ebenfalls auf *Enstatit* wies die ausführliche krystallographische Untersuchung hin, welche V. von Lang (1) mit den Krystallfragmenten anstellte. Das Mineral krystallisirt rhombisch mit den Achsenverhältnissen 1 : 0,87568 : 0,84960. Die Krystalle sind kurz säulenförmig durch das Vorwalten von $\infty\breve{P}\infty \cdot {}^1/_4\breve{P}\infty \cdot 0P$, aufserdem weist Er aber noch 27 Formen nach, die sich auf Pyramiden, Prismen, die beiden Arten Domen und $\infty\bar{P}\infty$ vertheilen. Spaltbarkeit nach $\infty\bar{P}\infty$, vielleicht aufserdem auch nach ∞P. Optisch negativ; ∞P wurde zu 88°16 gemessen, während der tellurische Enstatit 87° aufweist.

Im zweiten Mineral, etwa ein Drittel des Gemenges mit dem vorigen bildend, fand Maskelyne einmal 97,43 und einmal 99,21 pC. SiO_2 bei einem spec. Gew. von 2,18 bis 2,245. Er zögert, die Substanz mit dem Tridymit zu vereinigen, da das Mineral nach den Flächen eines Prisma's von 119° spaltete und optisch zweiachsig war.

A. Kenngott (2) beschreibt einen Dünnschliff des Meteors von Knyahinya, der dreierlei metallische Massen: Eisen, Troilit und eine schwarze Substanz, neben zweierlei Mineralien, von denen das farblose und durchsichtige vermuthlich Olivin, das graue, nur durchscheinende Enstatit ist enthält. Die beiden bilden in innigem Gemenge rundliche und eckige Körner, die dem Steine eine an den Kugeldiorit erinnernde Structur geben. Das Pulver des Steins reagirte

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 848; Pogg. Ann. CXXXIX, 315; Chem. Centr. 1870, 211. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 873; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 424; Verh. geolog. Reichsanst 1869, 255; Jahrb. Min. 1869, 866; vgl. Jahresber. f. 1866, 1007; 1867 1047.

alkalisch und war in HCl unter Geruch nach Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Kieselgallerte theilweise löslich.

Französische Meteoriten. Kernouve.

F. Pisani (1) analysirte einen Meteoriten, der bei *Kernouve* unweit Napoléonville (Dép. Morbihan, Bretagne) am 22. Mai 1869 als konische Masse von circa 80 Kilo gefallen ist. Er fand :

Fe	Ni	S	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	Summe
22,25	1,55	2,15	32,95	3,19	11,70	23,68	1,89	1,41	100,77

aufser Spuren von Kupfer, Chromeisen und Kali.

Die 74,82 pC. Silicate zerfielen in :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	Summe
lösliche	10,05	1,03	7,72	14,86	0,47	0,47	34,60
unlösliche	22,90	2,16	3,98	8,82	1,42	0,94	40,22.

Er berechnet hieraus die Zusammensetzung des Meteoriten zu :

Nickeleisen	20,50
Magnetkies (als Fe_7S_8 berechn.)	5,45
Zersetzliche Silicate	34,60
Unzersetzliche Silicate	40,22.

Spec. Gew. 3,747. Ueber die physikalischen Eigenschaften und die näheren Umstände des Falls berichtet auch de Limur (2).

Italienische Meteoriten. Girgenti.

G. vom Rath (3) untersuchte den am 10. Februar 1853 bei *Girgenti, Sicilien*, gefallenen Meteoriten, im ursprünglichen Gewichte von 3 bis 4 Kilogrm. Aufser diesem Steine scheinen noch mehrere Steine gefallen zu sein. Er ist umrindet und von einem Maschwerk von Schmelzlinien durchzogen, die mit der Rinde in Verbindung stehen. Der Bruch läfst Nickeleisen theils in Körnern, theils in Adern, Chromeisen und Magnetkies in Kügelchen erkennen. Spec. Gew. 3,519 bei $18^1/_2{}^0$. Durch den Magneten sind 12,0 pC. ausziehbar, der Rest besteht aus 8,3 pC. Nickel-

(1) Compt. rend. LXVIII, 1489; Chem. News XX, 12; Jahrb. Min. 1870, 106. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1338; Chem. News XIX, 299. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 541.

eisen und 91,7 pC. sonstiger Substanzen, das Nickeleisen aus 87,3 Fe und 12,7 Ni. A. giebt die Zusammensetzung der Masse ohne Nickeleisen, B. die der Silicate auf 100 berechnet. Co konnte wegen der geringen Menge der verfügbaren Substanz nicht gesucht werden. Die Zusammensetzung nähert sich sehr der der Meteoriten von Krähenberg und Pultusk :

	X [1])	S [2])	Fe	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	MnO	NaO [3])
A.	1,20	2,24	3,43	43,41	1,57	26,84	1,85	17,96	Spur	1,50
B.	—	—	—	46,61	1,68	28,89	1,99	19,22	—	1,61.

1) Chromeisen. — 2) Die Formel FeS würde 3,92 pC. beanspruchen. — 3) Aus dem Verlust bestimmt.

Mailand.

K. Haushofer (1) rehabilitirt die als verdächtig aus der Zahl der Meteoriten gestrichene Eisenmasse (circa 300 Pfund) von der *Collina di Brianza* im Mailändischen durch seine Analyse :

Fe	Ni	P	Co	C	Spec. Gew.
91,1	7,7	0,3	0,2	Spur	7,596

Cr und S fehlten. In den eisenreichsten Partieen stieg der Eisengehalt auf 95,2 pC. Geschliffene Flächen zeigten beim Anätzen die Widmannstätten'schen Figuren sehr deutlich.

Schwedische Meteoriten. Hessle.

W. von Haidinger (2) berichtet über die näheren Vorgänge bei dem Fall von *Aerno* bei Hessle am Mälarsee (Schweden) am 1. Januar 1869, welcher viele Steine bis zu doppelter Faustgröfse lieferte. G. vom Rath (3) bestimmte das spec. Gew. zu 3,659 bei 20°.

Russische Meteoriten.

Die meteorische Natur eines angeblich um 1866 gefallenen Steines von *Nertschinsk*, Ostsibirien, scheint noch zweifelhaft zu sein (4).

Afrikanische Meteoriten.

Einer zweiten Publication der Analyse des Meteoriten von *Setif* durch St. Meunier (5) sei deshalb Erwähnung gethan, weil sie die im Jahresbericht für 1868 (6) mit Recht bezweifelten Zahlen berichtigt und die unmittelbare

(1) J. pr. Chem. CVII, 328. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 224. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 333; J. pr. Chem. CVIII, 168 — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 210. — (5) Ann. chim. phys [4] XVII, 5. — (6) Jahresber. f. 1868, 1046.

Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit den Resultaten der Analyse angiebt zu :

Zersetzbares Silicat	54,64
Unzersetzbares Silicat	28,80
Chromeisen	0,20
Troilit	8,04
Nickeleisen	8,32.

A. H. Church (1) analysirte einen am 20. März 1868 NNO von Griquastadt in Südafrika gefallenen Meteoriten im ungefähren Gewicht von 980 Grm. Derselbe war grau und rothbraun gefleckt, mit einer Rinde versehen und liefs Nickeleisen, Troilit und Schreibersit wahrnehmen. Spec. Gew. 3,567 bis 3,678. Das Nickeleisen soll 94,72 Fe und 5,18 Ni enthalten, der Meteor selbst 29,72 Nickeleisen, 6,02 Troilit, 1,59 Schreibersit, 61,53 SiO_2 und Silicate, 1,14 C, O und Verlust. Eine zweite Analyse lieferte nur 48,99 Silicate, die vorwaltend aus Olivin neben untergeordnetem Labradorit bestehen sollen. Die Analyse ist voller Widersprüche und Dunkelheiten.

Indische Meteoriten.

W. von Haidinger (2) schildert die äufseren Umstände des Falles im Dorfe Pulgora, NO von *Rutlam* (Centralindien) am 16. März 1863. Derselbe lieferte drei Steine, wovon einer circa 620 Grm. wog. Die Masse stellt eine Art Breccie dar : bis halbzöllige Stücke, heller grau, in einer dunkleren Masse. Zugleich treten dünne Eisenbleche auf. Die Masse von *Goalpara* in Assam, unbekannten Datums, von der ein Stück circa 1900 Grm. wog, macht den Eindruck eines grobkörnigen Olivingesteins von tief dunkelgrauer Farbe. Zugleich berichtigt Er seine frühere Mittheilung über den Meteor von Grofsdivina.

Amerikanische Meteoriten.

C. U. Shepard (3) beschreibt ein schon vor Jahren in *Auburn,* Macon county, Alabama, gefallenes Meteoreisen.

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 22; J. pr. Chem. CVI, 379. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 224, 665. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 230; Chem. News XIX, 263.

Amerikanische Meteoriten.

Dasselbe, circa 3½ Kilo schwer, läfst unregelmäfsige Concretionen von Erbsen- bis Nufsgröfse erkennen, die theilweise stalaktitische Structur zeigen, als wenn das Meteoreisen einer nochmaligen Schmelzung unterlegen wäre. Adern und Risse durchziehen das Mineral, bald die Concretionen begrenzend, bald auch mitten durch sie hindurch setzend. Angeätzt lassen sich namentlich unter dem Mikroscope netzartige Zeichnungen (von Schreibersit herrührend) und eine feine Streifung, durch Rhabdit verursacht, erkennen. In HCl ohne Entwickelung von HS löslich; im Rückstand bleiben wenige glänzende schwarze Flimmern und Nadeln. Spec. Gew. 7,0 bis 7,17 :

Fe	Ni	P	X *)	Cr Mg Ca Si(?)	Summe
94,580	3,015	0,129	0,523	1,753	100,00.

*) Unlöslicher Rückstand

Ein ebenfalls schon vor längerer Zeit gefallenes Meteoreisen trug in der Sammlung, in der es aufgefunden wurde, die Etiquette SO-*Missouri* und wog gegen 300 Grm. Es war sehr reich an Schreibersit, der bei längerem Aetzen in dickeren Platten heraustritt, wie Glimmer in grobkörnigen Graniten. Spec. Gew. 7,015 bis 7,112. Aufser Spuren von Cr, Co, Mg und P enthält es 92,096 Fe, 2,604 Ni, 5,000 Schreibersit. Es hinterläfst einen Rückstand von Fe_2O_3, SiO_2 und C. Cl, Cu und Sn konnten nicht nachgewiesen werden.

Das Meteoreisen von *Losttown*, Cherokee Co., Georgia, enthielt aufser Spuren von Cr, Co, Sn (?) und Mg 95,759 Fe, 3,660 Ni und 0,580 unlöslichen Rückstand (Schreibersit und Rhabdit).

G. J. Brush analysirte in Gemeinschaft mit W. G. Mixter (1) den Meteorstein, der am 5. Dec. 1868 bei *Francfort*, Franklin Co., Alabama, fiel und als er in Ihre Hände kam 615 Grm. wog, auch ursprünglich nicht viel

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 240; Chem. News XX, 213.

Amerikanische Meteoriten.

mehr gewogen haben kann, da die Kruste nur an einem kleinen Eck verletzt war. Der Stein ist mit einer dünnen glänzenden Kruste umgeben und besitzt durch verschieden gefärbte Flecke auf einer grauen Grundmasse eine porphyrartige Structur. Von Mineralien liefsen sich Olivin, ein pyroxenisches Mineral (vielleicht Haidinger's Piddingtonit), ein Feldspath, Chromeisen und Troilit unterscheiden. Salzsäure zersetzte nur circa 26 pC. des Steines, Phosphor fehlte gänzlich, Nickeleisen war nur spurenweise vorhanden. Spec. Gew. 3,26 bis 3,35 :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	Cr_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	S	Summe
51,33	8,05	13,70	0,42	17,59	7,03	0,45	0,22	0,23	99,02.

Der Chromgehalt entspricht 0,62 Chromeisen, der Schwefel 0,63 Troilit.

L. Smith (1) analysirt Meteoreisen von *Trenton*, Washington County, Wisconsin, von dem vier Fragmente im ungefähren Gesammtgewicht von 48 Kilo bekannt sind und fand :

Fe	Ni	Co	P	Cu	Rückstand	Summe	Spec. Gew.
91,03	7,20	0,53	0,14	Spur	0,45	99,35	7,82.

Neben den Widmannstätten'schen Figuren ergab Ihm die Probe noch andere dunkle mit concaven Rändern und starker Streifung, die Er auf prismatische Krystalle, welche sich senkrecht zur Abkühlungsfläche stellten, zurückführen zu können glaubt und nach dem ersten Beobachter Lopham'sche Figuren nennt.

Silliman und Kingsley (2) geben Nachrichten über die Erscheinung eines glänzenden Meteors in *Weston*, Connecticut, am 14. December 1807, mit dem das Niederfallen vieler Steine zweifellos in Verbindung steht. Die Massen, die an 7 bis 8 Stellen in und um Weston gefunden wurden, belaufen sich von Gewicht auf circa 175

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 271; Compt. rend. LXVIII, 620; Chem. News XIX, 178. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 1.

Kilogrm., sind aber meist in kleinere Stücke zersprengt. Die Proben lassen eine schwarze chagrinartige Kruste, die am Stahl Feuer giebt, erkennen und schwanken im spec. Gew. um 3,6. In der im Allgemeinen bleifarbenen Masse zeigen sich schwarze oder graue kugelförmige Massen, Schwefeleisen und Nickeleisen in Pünktchen bis zu Stücken von 1/2 Zoll.

Mexico. J. L. Smith (1) analysirte eine von Butcher im Gesammtgewicht von circa 2000 Kilo bei *Cohahuila*, NW von Santa Rosa, Mexico, aufgefundene Meteoreisenmasse, die vermuthlich im Herbste 1837 gefallen ist. Die Masse, ein reines Eisen ohne alle Beimengung steiniger Substanzen, vom spec. Gew. 7,692, enthielt aufser Spuren von Cu:

Fe	Ni	Co	P
92,95	6,62	0,48	0,02.

Die Nickelmenge hält Smith wegen der Schwierigkeit der Trennung vom Eisen für zu niedrig.

C. Rammelsberg (2) untersuchte zwei mexicanische Meteoreisen und fand :

	Ni	Co	Rückstand
Meteoreisen von Misteca alta	4,39	0,18	0,20
„ „ Yanhuitlan	6,21	0,27	Spur.

St. Meunier (3) bestimmt nach besonderen Trennungsmethoden die näheren Bestandtheile des Meteoreisens von *Xiquipilco*, Mexico, zu 96,301 pC. Nickeleisen, 1,176 Graphit, 4,482 Troilit und 1,232 Schreibersit, Summe: 100,191.

Australischer Meteorit. K. Haushofer (4) analysirte ein braunes ockeriges Mineral, das H. Neumeier auf derselben Stelle gefunden hatte, wo der Meteorit von Cranbourne niedergefallen war.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 383; Chem. News XX, 82; vgl. Jahresber. f. 1866, 1007; f. 1867, 1050. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 83; vgl. Jahresber. f. 1866, 1008. — (3) Ann. chim. phys. [4] XVII, 19; Chem. News XIX, 5 u. 20; vgl. Jahresber. f. 1861, 1131. — (4) J. pr. Chem. CVII, 330; vgl. Jahresber. f. 1861, 1123.

Es enthielt bei einer Härte = 6 und einem spec. Gew. von 3,744 :

Australischer Meteorit.

Unlösliche Silicate	SiO_2	Al_2O_3	CaO	PO_5	Fe_2O_3	NiO	HO	Summe
4,1	2,3	1,5	1,8	1,4	71,1	3,1	13,7	99,0.

Durch den Ni gehalt hält Er den meteorischen Ursprung für erwiesen und den Körper für das Resultat einer nachträglichen Oxydation. Er macht darauf aufmerksam, dafs manche Braun- oder Rotheisensteinpartieen in älteren Sedimentformationen gleichen Processen ihre Entstehung verdanken könnten, was sich aus dem Auffinden eines höheren Nickelgehaltes constatiren liefse.

Berichtigungen.

S. 246 Artikel : Dinitrokohlenstoff lies stets statt Dinitrokohlenstoff Dinitrochlorkohlenstoff.

S. 288 Zeile 17 von oben statt Silberoxyd diese Substanzen lies Silberoxyd sich durch diese Substanzen.

Autorenregister.

Nachtrag.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Anw.	"	Anwendung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Atomw.	"	Atomwärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
Bild.	"	Bildung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Eig.	"	Eigenschaften.	Unters.	"	Untersuchung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.


3 9015 06522 9752